

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006501

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/039

C08F220/18

C08F220/22

C08F222/04

C08F232/00

C08K 5/00

C08L 33/06

C08L 33/16

C08L 35/00

C08L 45/00

G03F 7/004

G03F 7/038

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-332641 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000 (72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
 HASHIMOTO KAZUHIKO
 MIYA YOSHIKO
 INOUE HIROTAKA

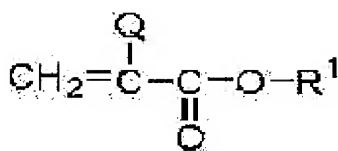
(30)Priority

Priority number : 11318116	Priority date : 09.11.1999	Priority country : JP
2000029159	07.02.2000	JP
2000029156	07.02.2000	JP
2000119397	20.04.2000	JP

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition, superior in transmittance to a light of ≤ 170 nm wavelength and suitable particularly for use in F2 excimer laser lithography.



(I)

SOLUTION: The chemical amplification resist composition contains a resin binder and a radiation-sensitive compound. The resin binder is alkali-soluble or is made alkali-soluble by chemical changes caused by the action of the radiation sensitive compound after irradiation and has a polymerization unit, derived from a monomer of formula (I) (where Q is H, methyl or a 1-4C fluoroalkyl; R1 is a 1-14C alkyl which

may be substituted by halogen, hydroxyl or an alicyclic ring, or an alicyclic or lactone ring which in turn may be substituted by halogen, hydroxyl or alkyl; and at least one of Q and R1 has at least one fluorine atom).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

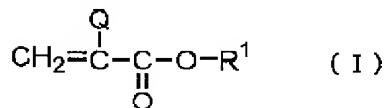
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is alkali solubility in itself, or this binder resin causes a chemical change by operation of this admiration radiation compound after radiation irradiation, serves as [binder resin and an admiration radiation compound are contained,] alkali solubility, and it is lower type (I).

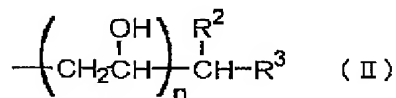


(Q among a formula hydrogen, methyl, or fluoro alkyl of the carbon numbers 1-4)
[express and] Alkyl of the carbon numbers 1-14 by which R¹ may be replaced with halogen, a hydroxyl group, or an alicyclic ring. Or express an alicyclic ring or a lactone ring which may be replaced by halogen, a hydroxyl group, and an alkyl group, and at least one of Q and the R¹, It has at least one fluorine atom. A chemical amplification type resist composition having a polymerization unit drawn from a monomer shown.

[Claim 2]The constituent according to claim 1 whose Q in formula (I) is trifluoromethyl.

[Claim 3]The constituent according to claim 1 or 2 that whose R¹ in formula (I) has the hydroxyl group replaced with at least one fluoride it is also the fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14.

[Claim 4]Also in having the hydroxyl group replaced with at least one fluoride, fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14 is lower type (II).

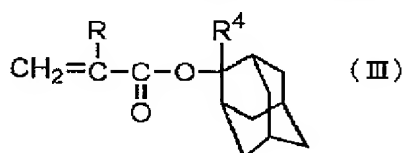


(R² expresses hydrogen, alkyl, or fluoro alkyl among a formula, R³ expresses fluoro alkyl, and sum total carbon numbers of R² and R³ are 1–11.) n expresses 0 or 1. The constituent according to claim 3 which is a basis shown.

[Claim 5]The constituent according to any one of claims 1 to 4 which an admiration radiation compound is an active compound which generates acid or a base by operation of radiation, and acts on a positive type.

[Claim 6]The constituent according to claim 5 which serves as alkali solubility in an operation of acid or a base although it has a basis which binder resin **** in an operation of acid or a base and is insoluble or refractory to alkali in itself.

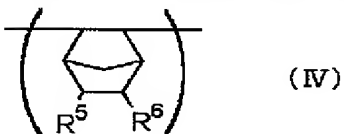
[Claim 7]Binder resin adds to a polymerization unit drawn from a monomer of formula



(I), and it is lower type (III).

The constituent according to claim 5 or 6 which is an acid generator which has a polymerization unit drawn from acrylic acid 2-alkyl 2-adamantyl shown by (in a formula and R express hydrogen or methyl, and R⁴ expresses alkyl) (meta), and in which an admiration radiation compound generates acid by operation of radiation.

[Claim 8]Binder resin adds to a polymerization unit drawn from a monomer of formula (I), and it is lower type (IV).



in a formula, R⁵, and R⁶ — mutually-independent — hydrogen and alkyl of the carbon numbers 1–3. . [whether hydroxyalkyl / of the carbon numbers 1–3 / , carboxyl, cyano, or basis—COOR⁷ (R⁷ is alcohol residue) is expressed, and] Or R⁵ and R⁶ become together, —Form carboxylic anhydride residue shown by C(=O)OC(=O)—. And the constituent containing a polymerization unit of an alicyclic olefin shown by a polymerization unit of an unsaturation dicarboxylic anhydride chosen from a maleic anhydride and itaconic acid anhydride according to any one of claims 5 to 7.

[Claim 9]The constituent according to any one of claims 1 to 4 which binder resin is alkali solubility in itself, contains a cross linking agent further, and acts on a negative

mold.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the chemical amplification type resist composition used for micro processing of a semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is so possible to raise resolution that an exposure wavelength is theoretically short so that the lithography process which used the resist composition may usually be adopted as micro processing of a semiconductor and it may be expressed with the formula of Rayleigh (Rayleigh) of a diffraction limit in lithography. The exposure light source for lithography used for manufacture of a semiconductor is becoming short wavelength every year with g line with a wavelength of 436 nm, i line with a wavelength of 365 nm, a KrF excimer laser with a wavelength of 248 nm, and an ArF excimer laser with a wavelength of 193 nm.

Furthermore, promising ** of the F₂ excimer laser with a wavelength of 157 nm is carried out as a next-generation exposure light source.

Many what is called chemical amplification type resist using the catalysis of the acid by which it is generated by exposure is used for KrF excimer laser exposure or ArF excimer laser exposure from excelling in sensitivity. And a possibility that chemical amplification type resist will be used for F₂ excimer laser exposure in respect of sensitivity is high.

[0003] Resin of a polyvinyl phenol system has been used for the resist for KrF excimer laser exposure. On the other hand, in order for the resin used for the resist for ArF excimer laser exposure not to have an aromatic ring in order to secure the transmissivity of resist, and to give dry etching resistance, it is known that what has an alicyclic ring instead of an aromatic ring is good. As such alicyclic resin, D. Various kinds of things which are indicated to C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and 387-398 (1996) are known. S. Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 475-487 (1996) and publication number In the 9 No. -73173 gazette. When the polymer or copolymer of methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl is used as resin of chemical amplification type resist,

While 2-methyl-2-adamantyl **** by operation of acid and acts on a positive type, it is reported that high dry etching resistance, high resolution nature, and the good adhesive property to a substrate are acquired.

[0004]However, the resin used for the resist for conventional KrF excimer laser exposure and ArF excimer laser exposure did not show sufficient transmissivity to light with a wavelength of 170 nm or less, for example, F₂ excimer laser with a wavelength of 157 nm. If transmissivity is low, it will have an adverse effect on many performances, such as a profile, contrast, and sensitivity.

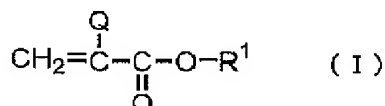
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, the purpose of this invention is excellent in the transmissivity to light with a wavelength of 170 nm or less, and there is in providing the resist composition which fitted F₂ excimer laser lithography especially. By using the resin which has a polymerization unit originating in a specific monomer as resin which constitutes a resist composition, this invention persons found out that improvement of the transmissivity in the wavelength of 157-nm F₂ excimer laser could be performed, and completed this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem]That is, it is alkali solubility in itself, or binder resin causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound after radiation irradiation, serves as [binder resin and an admiration radiation compound are contained,] alkali solubility, and this invention is lower type (I).

[0007]



[0008](Q among a formula hydrogen, methyl, or fluoro alkyl of the carbon numbers 1-4) [express and] Alkyl of the carbon numbers 1-14 by which R¹ may be replaced with halogen, a hydroxyl group, or an alicyclic ring, Or express an alicyclic ring or a lactone ring which may be replaced by halogen, a hydroxyl group, and an alkyl group, and at least one of Q and the R¹, It has at least one fluorine atom. A chemical amplification type resist composition which has a polymerization unit drawn from a monomer shown is provided.

[0009]

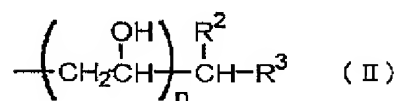
[Embodiment of the Invention]in this invention, at least one of Q and the R¹ uses the resin which has a polymerization unit originating in the acrylic ester which has at least

one fluorine atom (meta-) as shown in the above-mentioned formula (I). Although Q expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of the carbon numbers 1-4, in the case of three or more carbon numbers, this fluoro alkyl may branch also by the straight chain here. Although this fluoro alkyl should just have at least one fluorine atom, it is preferred to have two or more fluorine atoms. From acquisition being easy, the thing of a trifluoromethyl group is realistic.

[0010]R¹ expresses the alicyclic ring or lactone ring which may be replaced by the alkyl of the carbon numbers 1-14 which may be replaced with halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring or halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group. In the case of three or more carbon numbers, the alkyl of the carbon numbers 1-14 which may be replaced with halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring may branch also by the straight chain. As halogen, fluoride, chlorine, bromine, etc. are mentioned here, for example. As an alicyclic ring, a cyclopentyl ring, a cyclohexyl ring, a bicyclo[2.2.1] heptyl ring, a bicyclo[4.3.0] nonyl ring, a bicyclo[4.4.0] deca nil ring, 5.2.1.0² and tricyclo [6] deca nil ring, an adamantyl ring, etc. are mentioned, for example. Having the hydroxyl group especially replaced with at least one fluoride also has the preferred fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14. It is usual that the alkyl group in the alicyclic ring or lactone ring which may be replaced by halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group is a low-grade alkyl group whose carbon number is one to about four. In the case of three or more carbon numbers, it may branch also by the straight chain. As halogen, the same thing as the above is mentioned, for example, and the same alicyclic ring as the above is mentioned as an alicyclic ring, for example. As a lactone ring, a 2 **OKISO oxetane 3 **IRU ring, a 2-oxoxolane-3-yl ring, a 2-oxo oxane 3-yl ring, a 2 **OKISEPANON 3 **IRU ring, etc. are mentioned, for example.

[0011]When R¹ has at least one fluorine atom and the ease of carrying out of acquisition of monomer (I) is taken into consideration from a commercial scene, R¹ is lower type (II).

[0012]



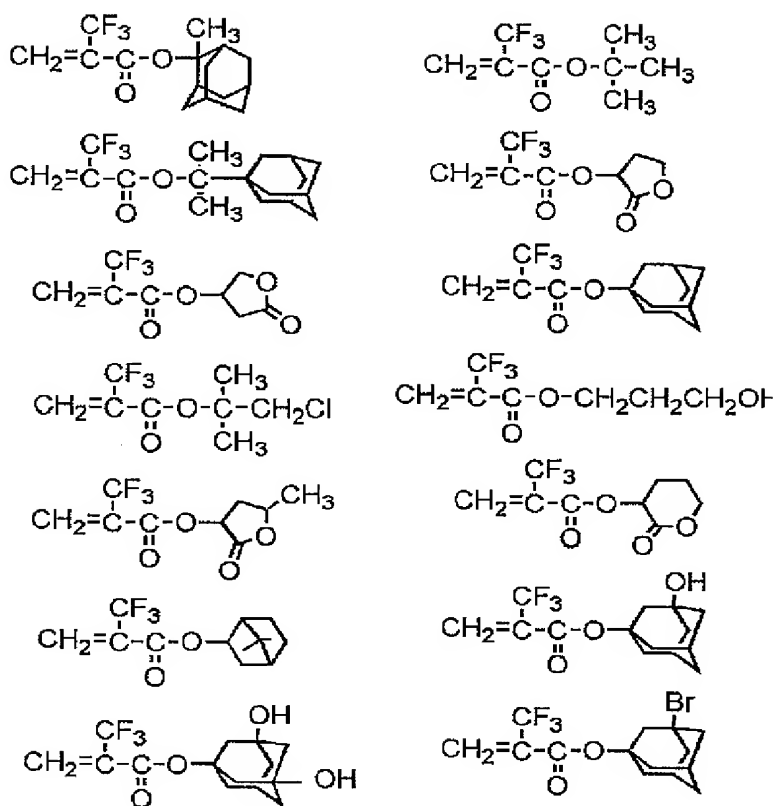
(R² expresses hydrogen, alkyl, or fluoro alkyl among a formula, R³ expresses fluoro alkyl, and the sum total carbon numbers of R² and R³ are 1-11.) n expresses 0 or 1. A certain thing is preferred. The alkyl in here and fluoro alkyl may branch also by the straight chain, when a carbon number is three or more. Although the fluoro alkyl

should just have at least one fluorine atom, what has two or more fluorine atoms is preferred. Of course, it may be perfluoroalkyl. When the hydroxyl group is replaced, as a result of hydrophilic nature's increasing, the familiarity to a developing solution may be improved.

[0013]The following compounds can be mentioned as an example of the acrylic acid fluoro alkyl shown by formula (I) (meta).

[0014]Acrylic acid 2,2,2-trifluoroethyl, the methacrylic acid 2 and 2, 2-trifluoroethyl, The acrylic acid 1-trifluoromethyl 2 and 2, 2-trifluoroethyl, The methacrylic acid 1-trifluoromethyl 2 and 2, 2-trifluoroethyl, Methacrylic acid 2,2,3,3-tetrafluoro propyl, methacrylic acid 2,2,3,4,4,4-hexafluoro butyl, acrylic acid 1 H,1 H,11H-eicosafuoroundecyl, methacrylic acid 1 H,1 H,11H-eicosafuoroundecyl,

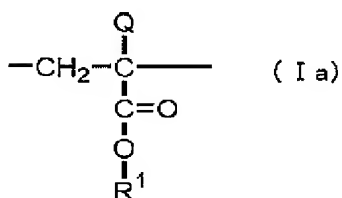
[0015]Methacrylic acid 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro 5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro 7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro butyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro hexyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro octyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro 5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro 7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro butyl)-2-hydroxypropyl, acrylic acid 3-(perfluoro hexyl)-2-hydroxypropyl, acrylic acid 3-(perfluoro octyl)-2-hydroxypropyl, [0016]



****.

[0017] The unit shown by a lower formula (Ia) will be formed by the polymerization of the monomer shown by such formula (I).

[0018]



[0019] Q and R^1 are as having given the definition previously among a formula.

[0020] The binder resin used for this invention causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound which is alkali solubility in itself or is later mentioned after radiation irradiation, and serves as alkali solubility. Such character that is alkali solubility in itself, or causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali solubility after radiation irradiation, Generally it asks to alkaline development type chemical amplification type resist, the

art known [in / therefore / chemical amplification type resist] from the former can be applied, and such character can be given.

[0021] Binder resin is alkali solubility in itself, or it becomes alkali solubility by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and it becomes a positive resist when the radiation irradiation part of the resist film containing the binder resin concerned is removed by alkaline development. Namely, acid or the base which generated the chemical amplification type positive resist from the admiration radiation compound in the radiation irradiation part, It is spread by subsequent heat treatment (post exposure bake), and while making protective groups, such as resin, ****, alkali solubilization of the radiation irradiation part is carried out by carrying out regeneration of acid or the base. Binder resin is alkali solubility at a chemical amplification type positive resist, In addition to this binder resin and an admiration radiation compound, it has a protective group which may **** by operation of acid or a base, What contains the dissolution retardant used as alkali solubility after the above-mentioned protective group **** by operation of acid or a base although it has dissolution deterrence ability to alkali solubility binder resin in itself, It has a protective group which binder resin may **** by operation of acid or a base, and although it is insoluble or refractory to alkali in itself, after the above-mentioned protective group **** by operation of acid or a base, there are some which become alkali solubility.

[0022] On the other hand, binder resin is alkali solubility, the radiation irradiation part of the resist film containing the binder resin concerned hardens, and it becomes negative resist when the portion with which radiation is not irradiated by alkaline development is removed. Namely, binder resin of chemical amplification type negative resist is usually alkali solubility, In addition to this binder resin and an admiration radiation ingredient, contain a cross linking agent, and acid or the base generated from the admiration radiation compound in the radiation irradiation part is spread by subsequent heat treatment (post exposure bake), It acts on a cross linking agent, binder resin of the radiation irradiation part is stiffened, and alkali insolubilization is carried out.

[0023] The alkali solubility parts in the binder resin used by this invention may be a unit which has a phenol skeleton, a unit which has an acrylic ester (meta) skeleton and has an alicyclic ring and a carboxyl group in the alcohol side of ester, a unit of unsaturated carboxylic acid, etc., for example. It is a vinylphenol unit, an isopropenylphenol unit, and alicyclic ester of acrylic acid (meta), and, specifically, a unit, an acrylic acid unit (meta), etc. which have a carboxyl group in the alicyclic ring are mentioned. By making

comparatively many units of such alkali solubility exist, the resin itself serves as alkali solubility. Of course, the unit of alkali insolubility may exist with these units, For example, the resin in which some hydroxyl groups of a vinylphenol unit or an isopropenylphenol unit have the alkyl-ether-ized mixed unit, The resin which has a mixed unit acquired by copolymerization of vinylphenol or isopropenylphenol, and other polymerization nature unsaturated compounds, (Meta) The resin etc. which have a mixed unit acquired by copolymerization of alicyclic ester of acrylic acid and acrylic acid (meta) are alkali soluble as a whole, and they can turn into resin which is alkali solubility in itself which is specified by this invention.

[0024]On the other hand, although it is insoluble or refractory to alkali in itself, When using as a binder the resin which becomes alkali solubility by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, the part which has such character, For example, although it has dissolution deterrence ability in an alkali solubility unit like the unit which has the phenol skeleton illustrated previously, or the unit which has a carboxyl group to an alkali developing solution, it introduces and deals in the protective group which may **** by operation of acid or a base. Although it has dissolution deterrence ability to an alkali developing solution, unstable bases can be various publicly known protective groups to acid or a base.

[0025]Although it has dissolution deterrence ability to an alkali developing solution, to acid as an unstable basis, For example, the basis which the 4th class carbon like tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, and tert-butoxy carbonylmethyl combines with an oxygen atom; Tetrahydro 2-pyranyl, A tetrahydro 2-furil, 1-ethoxyethyl, 1-(2-methylpropoxy) ethyl, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl, 1-(2-acetoxyethoxy) ethyl, 1 - [2-(1-adamantyloxy) ethoxy] Ethyl and 1 - [2-(1-adamantane carbonyloxy) ethoxy] The basis of an acetal type like ethyl; They are mentioned by the residue of a non-aromatic ring compound like 3-oxocyclohexyl and 4-methyl tetrahydro 2-pyrone 4-yl (led from mevalonic lactone), and 2-alkyl 2-adamantyl, etc., and these bases, It will replace by hydrogen of a phenolic hydroxyl group, or hydrogen of a carboxyl group. These protective groups can be introduced into the alkalis soluble resin which has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group into resin performing a publicly known protective group introduction reaction or by performing copolymerization which makes one monomer the unsaturated compound which has such a basis.

[0026]On the other hand, as an example of an unstable basis, the basis of an alkyl KABA mate or a cycloalkyl KABA mate system is mentioned to a base. The resin which specifically has a phenol skeleton and has the unit with which a part of the phenolic hydroxyl group was replaced with the alkyl carbamoyloxy group or the

cycloalkyl carbamoyloxy group can turn into such type binder resin.

[0027]Except when it has a basis which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali solubility into binder resin in this invention after the polymerization unit which has an alkali solubility group in the monomer shown by said formula (I), or radiation irradiation. The polymerization unit which has a basis which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali solubility after the polymerization unit which has the alkali solubility group which was explained above, or radiation irradiation is made to exist in addition to the polymerization unit drawn from the monomer shown by said formula (I). In that case, this resin makes one monomer the monomer shown by formula (I). The polymerization nature unsaturated compound which has an alkali solubility group or has a basis which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali solubility after radiation irradiation is manufactured by performing copolymerization as another monomer. The copolymerization itself can be performed in accordance with a conventional method, for example, it dissolves each monomer into a suitable solvent, under existence of a polymerization initiator, starts a polymerization and should just advance a reaction. When it embellishes the hydroxyl group in the unit of vinylphenol or isopropenylphenol with the basis from which it is desorbed by operation of an admiration radiation compound after alkyl or radiation irradiation, for example, After carrying out copolymerization of the monomer, vinylphenol, or isopropenylphenol shown by formula (I), it is common to embellish the hydroxyl group of a vinylphenol unit or an isopropenylphenol unit.

[0028]By incorporating the polymerization unit drawn from the monomer of formula (I) into binder resin, this resin becomes the thing excellent in the transmissivity to light with a wavelength of 170 nm or less, for example, F₂ excimer laser with a wavelength of 157 nm. Therefore, the polymerization unit drawn from the monomer of formula (I) can attain such performance, and what is necessary is just to make it exist in the range which resin itself is alkali solubility or serves as alkali solubility by operation of an admiration radiation compound after radiation irradiation. What is necessary is just to choose suitably from the range of about 10–100 mol % the rate of the polymerization unit drawn from the monomer of formula (I) among the whole resin generally, although based also on the kind and type of resist.

[0029]By making comparatively many units of alkali solubility exist, the resin itself serves as alkali solubility. Binder resin whose itself is alkali solubility can be made into a positive resist combining a dissolution retardant and an admiration radiation

compound, and can be made into negative resist combining a cross linking agent and an admiration radiation compound.

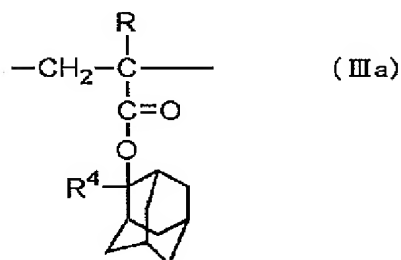
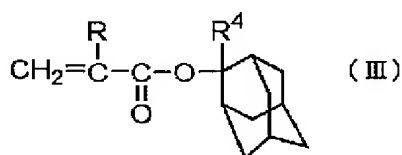
[0030]The dissolution retardant used when using alkalis soluble resin itself as a binder and considering it as a positive resist may be the compound which protected the phenolic hydroxyl group of the phenol system compound by the basis which **** by operation of acid or a base although it had dissolution deterrence ability to the alkali developing solution. As a basis which **** by operation of acid, a tert-butoxycarbonyl group will be mentioned and this will replace by hydrogen of a phenolic hydroxyl group, for example. In the dissolution retardant which has a basis which **** by operation of acid. For example, 2,2-bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl)propane, Bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl)sulfone, 3,5-bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl)-1, 1, and 3-trimethyl Indang etc. are included. On the other hand as a basis which **** by operation of a base, For example, the basis of an alkyl KABA mate or a cycloalkyl KABA mate system is mentioned, and the compound which replaced the phenolic hydroxyl group with the alkyl carbamoyloxy group or the cycloalkyl carbamoyloxy group can serve as a dissolution retardant which has a basis which **** by operation of a base. When using such a dissolution retardant, it is convenient to include in a binder component and to take into consideration with binder resin.

[0031]The cross linking agent used when using alkalis soluble resin itself as a binder and considering it as negative resist should just make binder resin construct a bridge by operation of acid or a base. Generally a cross linking agent causes crosslinking reaction by operation of acid, and the compound which usually has a methylol group in many cases, or its alkyl ether object is used. As an example, hexamethylolmelamine, pentamethylolmelamine, Methylol-ized melamine like tetramethylolmelamine, hexamethoxy methylmelamine, pentamethoxy methylmelamine, and tetramethoxy methylmelamine, or its alkyl ether object, Methylol-ized benzoguanamine like tetramethylol benzoguanamine, tetramethoxymetyl benzoguanamine, and trimethoxy methyl benzoguanamine, or its alkyl ether object, 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methyl phenol or its alkyl ether object, 4-tert-butyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol or its alkyl ether object, 5-ethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)perhydro 1,3,5-triazine 2-one (common-name N-ethylldimethylol triazon) or its alkyl ether object, N,N-dimethylolurea or its dialkyl ether object, and 3,5-bis(hydroxymethyl)perhydro 1,3,5-oxa diazine 4-one (common-name uronic dimethylol) or its alkyl ether object, Tetramethylol glyoxal diureine or its tetramethyl ether body is mentioned.

[0032]The binder resin which has a unit which causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and becomes alkali

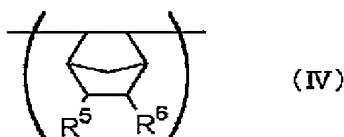
solubility on the other hand, and a unit drawn from the monomer of formula (I) can be made into a positive resist combining an admiration radiation compound. The inside of a monomer of formula (I) itself can become a unit which causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and becomes alkali solubility. What has a polymerization unit drawn from acrylic acid (meta) 2-alkyl 2-adamanthyl also in the unit which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound after radiation irradiation, and becomes alkali solubility is excellent resolution and in respect of dry etching resistance. (Meta) Acrylic acid 2-alkyl 2-adamanthyl can specifically be expressed with lower type (III), and the unit of a lower type (IIIa) will be formed by polymerization of that.

[0033]



[0034] R expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of the carbon numbers 1-4 among a formula, and R⁴ expresses alkyl. Although it is advantageous that it can be about one to eight carbon number, for example, and is usually a straight chain as for the alkyl expressed with R⁴, in the case of three or more carbon numbers, it may branch. Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, etc. are mentioned as concrete R⁴. In the polymerization unit of the acrylic acid 2-alkyl 2-adamanthyl shown by a formula (IIIa) (meta), since 2-alkyl 2-adamanthyl **** by operation of acid, the resin which has this unit is applicable to the positive resist which used the acid generator as an admiration radiation compound.

[0035] Binder resin adds to the polymerization unit to which formula (I) is led, and it is lower type (IV).



in a formula, R^5 , and R^6 — mutually-independent — hydrogen and the alkyl of the carbon numbers 1–3. [whether hydroxyalkyl / of the carbon numbers 1–3 /, carboxyl, cyano, or basis- COOR^7 (R^7 is alcohol residue) is expressed and] Or R^5 and R^6 become together, —Form the carboxylic anhydride residue shown by $\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})-$. And the thing containing the polymerization unit of the alicyclic olefin shown by the polymerization unit of the unsaturation dicarboxylic anhydride chosen from a maleic anhydride and itaconic acid anhydride, It is effective especially when raising dry etching resistance.

[0036] R^5 and R^6 in formula (IV) mutually-independent Hydrogen, The alkyl of the carbon numbers 1–3, hydroxyalkyl of the carbon numbers 1–3, carboxyl, Cyano or basis- COOR^7 (R^7 is alcohol residue) is expressed, or R^5 and R^6 become together, and the carboxylic anhydride residue shown by $-\text{C}(=\text{O}) \text{OC}(=\text{O})-$ can also be formed. As an example in case R^5 and/or R^6 are alkyls, methyl, ethyl, propyl, etc. are mentioned and hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, etc. are mentioned as an example in the case of similarly being hydroxyalkyl. When R^5 and/or R^6 are basis- COOR^7 , As alcohol residue which is equivalent to R^7 by carboxyl serving as ester, For example, with a carbon number of about one to eight which may be replaced alkyl, 2-oxoxolan 3-, or a-4-yl can be mentioned, and a hydroxyl group, alicyclic hydrocarbon residue, etc. are mentioned here as a substituent of alkyl. Then, as an example in case R^5 and/or R^6 are the carboxylate residue shown by $-\text{COOR}^7$, Carbomethoxy, ethoxycarbonyl, 2-hydroxyethoxycarbonyl, tert-butoxycarbonyl, 2-oxoxolan 3-yloxycarbonyl, 2-oxoxolan 4-yloxycarbonyl, 1,1,2-trimethyl carbopropoxy, 1-cyclohexyl-1-methylethoxy carbonyl, 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethoxy carbonyl, 1-(1-adamantyl)-1-methylethoxy carbonyl, etc. are mentioned.

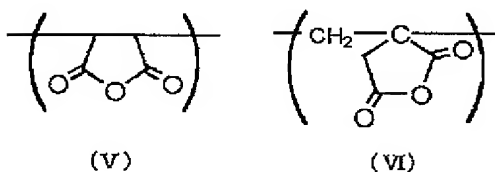
[0037] As a monomer for leading to the polymerization unit of the alicyclic olefin shown by formula (IV), the following compounds can specifically be mentioned.

[0038] 2-norbornene 2-hydroxy-5-norbornene 5-norbornene 2-carboxylic acid 5-norbornene 2-methyl-carboxylic-acid 5-norbornene 2-carboxylic acid - t-butyl 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-cyclohexyl-1-methylethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(4-hydroxycyclohexyl)-1-methylethyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-methyl-1-(4-oxocyclohexyl) ethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(1-adamantyl)-1-methylethyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-methylcyclohexyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-methyl-2-adamantyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-ethyl-2-adamantyl 5-norbornene 2-carboxylic

acid 2-hydroxy-1-ethyl, 5-norbornene 2-methanol, the 5-norbornene 2, 3-dicarboxylic anhydride, etc.

[0039]The polymerization unit of an unsaturation dicarboxylic anhydride is chosen from the polymerization unit of a maleic anhydride, and the polymerization unit of itaconic acid anhydride, and lower type (V) and lower type (VI) can show it, respectively. As a monomer for leading to the polymerization unit of *****, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, etc. are specifically mentioned.

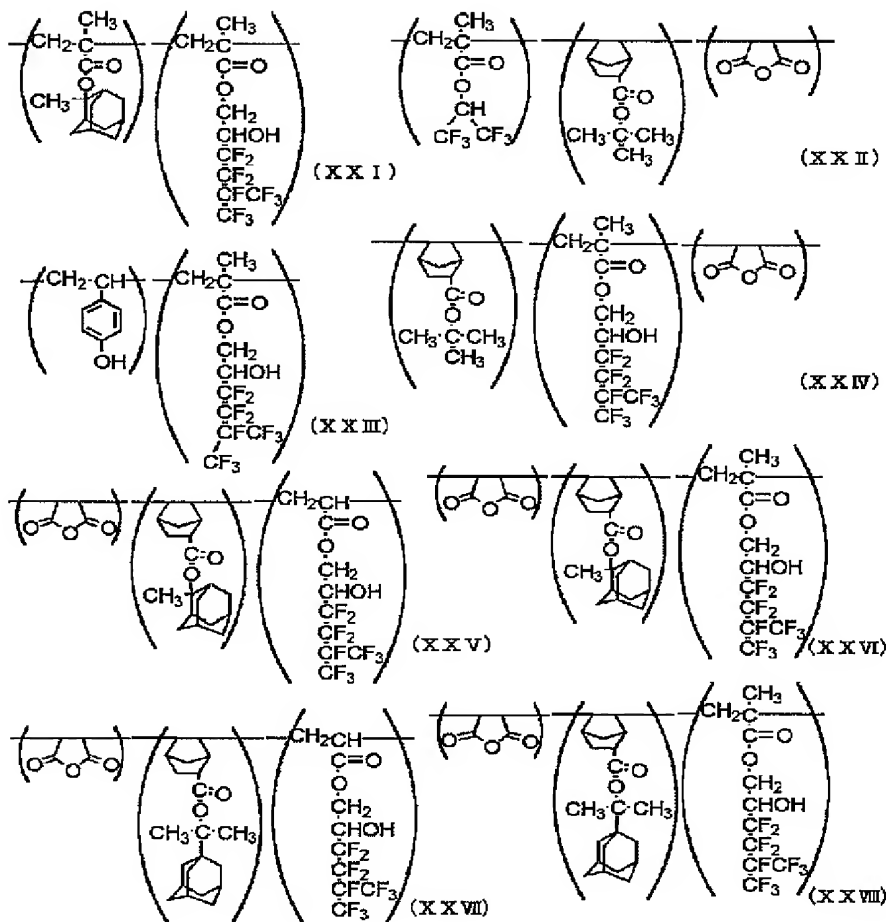
[0040]



[0041]The polymerization unit drawn from the monomer of formula (I) is incorporated, and. [whether itself is alkali solubility and] Or when some typical examples are given about the binder resin which causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and serves as alkali solubility, there are some etc. which have each unit shown by following formula (VII) – (XXVIII).

[0042]

[0043]



[0044] R^8 expresses the protective group of a hydroxyl group among a formula. The protective groups of a hydroxyl group here may be various kinds of bases illustrated as the alkyl explained previously and a basis which **** by operation of acid or alkali.

[0045]It is the above alkali solubility or the chemical amplification type resist which uses as a binder the resin which can serve as alkali solubility contains the admiration radiation compound disassembled by operation of radiation. Although binder resin is alkali solubility, and it has a case where it is made to act on a positive type, and a basis which binder resin **** by operation of acid using the compound which has a basis which **** by operation of acid as a dissolution retardant and is insoluble or refractory to alkali in itself, When becoming alkali solubility and making it act on a positive type after the basis which **** by operation of acid ****, the acid generator which generates acid by operation of radiation is used as an admiration radiation compound. Binder resin is alkali solubility, and in the case of the negative resist containing a cross linking agent, in many cases since a cross linking agent causes

crosslinking reaction by operation of acid, as an admiration radiation compound, an acid generator is used too. On the other hand, binder resin is alkali solubility and the compound which has a basis which **** by operation of a base is used as a dissolution retardant, When making it act on a positive type, or when it has a basis which binder resin **** by operation of a base and makes it act on a positive type, the base generator which generates a base by operation of radiation is used as an admiration radiation compound.

[0046]The acid generators as an admiration radiation compound can be various kinds of compounds which generate acid by irradiating with radiation the substance itself or the resist composition containing the substance. For example, onium salt, alkyl halide triazine compound, a disulfon system compound, the compound that has a diazomethanesulfonyl skeleton, a sulfonic ester system compound, etc. are mentioned. The example of such an acid generator is shown below.

[0047]Onium salt: Diphenyliodonium Trifluoro methanesulfonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Trifluoro methanesulfonate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Tetrafluoroborate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Hexafluorophosphate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Hexafluoroantimonate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate, a screw (4-t-buthylphenyl iodonium camphor sulfonate.) Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate, triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, 2,4,6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphtoylmethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphtoylmethyl)thiolanium Trifluoro methanesulfonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate etc.

[0048]Alkyl halide triazine compound :

2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxypheny)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(benzo [d] [1,3] dioxolane 5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4,5-trimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4-dimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-pentyloxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, etc.

[0049] Disulfon system compound: Diphenyl Disulfon, di-p-tolyl Disulfon, phenyl p-tolyl Disulfon, phenyl p-methoxyphenyl Disulfon etc.

[0050] The compound which has a diazomethanesulfonyl skeleton : Bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, Bis(4-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane, bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, Bis(4-tert-buthylphenyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, diazomethane (phenyl sulfonyl (benzoyl)), etc.

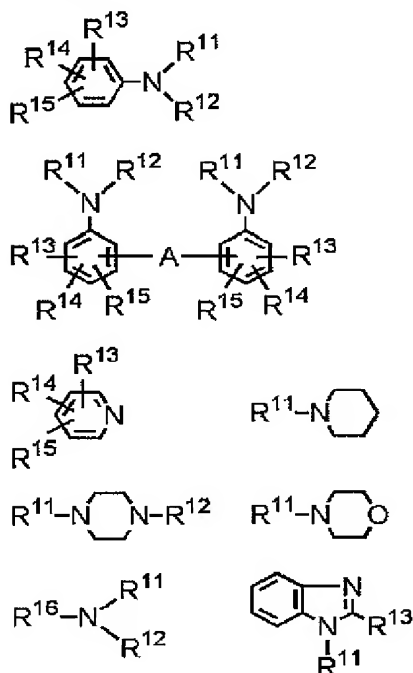
[0051] Sulfonic-ester system compound: 1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoin tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylolbenzoin tosylate), 1,2,3-benzenetriyl Tris methanesulfonate, 2,6-dinitrobenzyl P-toluene sulfonate, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(butyl sulfonyloxy) succinimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, the N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene 2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) NAFUTARU imide, etc.

[0052] The base generators as an admiration radiation compound can also be various kinds of compounds which generate a base by irradiating with radiation the substance itself or the resist composition containing the substance. As the example, it is 2-nitrobenzyl. A cyclohexyl KABA mate, 2,6-dinitrobenzyl A cyclohexyl KABA mate, formanilide, hydroxylation triphenylsulfonium, etc. are mentioned. An operation of radiation decomposes and these compounds generate amine and a hydroxyl anion.

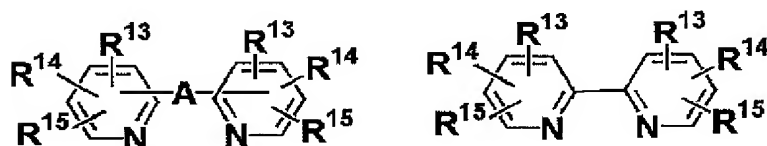
[0053] In the chemical amplification type resist composition generally using an acid generator, A basic compound, especially a basic nitrogen-containing organic compound, for example, amines, by adding as a quencher, When it is known that the performance degradation by inactivation of the acid by which it is accompanied every

length after radiation irradiation will be improvable and it uses an acid generator as an admiration radiation compound also in this invention, it is preferred to blend such a basic compound. As a concrete example of the basic compound used for a quencher, a thing as shown by each following formula is mentioned.

[0054]



[0055]



[0056]The alkyl by which R^{11} and R^{12} may be replaced with hydrogen and a hydroxyl group mutually-independent among the formula, Express cycloalkyl or aryl and R^{13} , R^{14} , and R^{15} mutually-independent, The alkyl, cycloalkyl, the aryl, or ARUKOKISHI which may be replaced with hydrogen and a hydroxyl group is expressed, R^{16} expresses the alkyl or cycloalkyl which may be replaced with the hydroxyl group, and A expresses alkyl, alkylene, carbonyl, imino, disulfide, a sulfide, or secondary amine. Alkoxy ** expressed with the alkyl and $R^{13} - R^{15}$ which are expressed with $R^{11} - R^{16}$, It can be about one to six carbon number, respectively, the cycloalkyl expressed with $R^{11} - R^{16}$ can be about five to ten carbon number, and the aryl expressed with $R^{11} - R^{15}$ can be

about six to ten carbon number. The alkylene expressed with A can be about one to six carbon number, and may branch also by the straight chain.

[0057]The hindered amine compound which has the piperidine skeleton which is indicated by JP,11-52575,A can also be made into a quencher.

[0058]As for the resist composition of this invention, it is preferred to contain about 60 to 99.9 % of the weight and an admiration radiation compound for a binder component on the basis of the amount of total solids in about 0.1 to 20% of the weight of the range. It is a positive resist, and when using a dissolution retardant, it is appropriate as the inner number of the above-mentioned binder components to contain on the basis of the amount of total solids of a resist composition in about 5 to 40% of the weight of the range. In the case of negative resist, similarly, it is appropriate to contain a cross linking agent on the basis of the amount of total solids of a resist composition in about 1 to 30% of the weight of the range. Binder resin is what serves as alkali solubility by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, When it acts on a positive type and most resist compositions are occupied with binder resin and an admiration radiation compound, it is appropriate for the quantity of binder resin to make it become about 80 % of the weight or more on the basis of the amount of total solids in a constituent. An admiration radiation compound is an acid generator, and when using a basic compound as a quencher, similarly it is preferred to contain on the basis of the total-solids weight of a resist composition in about 0.01 to 1% of the weight of the range. This constituent can also contain a small amount of various kinds of additives, such as a sensitizer, other resin, a surface-active agent, stabilizer, and a color, if needed.

[0059]The resist composition of this invention usually serves as resist liquid, where each of above-mentioned ingredients are dissolved in a solvent, and it is applied in accordance with conventional methods, such as spin coating, on bases, such as a silicon wafer. The solvent used here dissolves each ingredient, has a suitable drying rate, after a solvent evaporates, it gives a uniform and smooth coat, and the solvent which should generally just be used in this field can use it. For example, the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate. Ether like diethylene glycol dimethyl ether, ethyl lactate, Butyl acetate, amyl acetate and ester species like ethyl pyruvate, acetone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone and the ketone like cyclohexanone, and the cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0060]It is applied on a base, and exposing treatment for patterning is performed, and

after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection group reaction or crosslinking reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developing solution. Although the alkali developing solutions used here can be various kinds of alkaline aqueous solutions used in this field, generally the solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name Kolin) is used in many cases.

[0061]

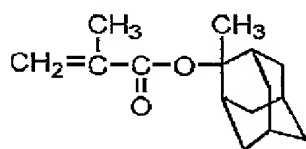
[Example]Next, although an example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. The part in an example is a weight reference as long as there is no special mention. Weight average molecular weight is the value calculated by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

[0062]83.1 g of example of monomer composition 1 (composition of methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl) 2-methyl-2-ADAMANTA Norians and 101 g of triethylamine were taught, 200 g of methyl isobutyl ketone was added, and it was considered as the solution. There, 78.4 g (it is 1.5-mol twice to 2-methyl-2-ADAMANTA Norian) of methacrylic acid chlorides are dropped.

Then, it stirred at the room temperature for about 10 hours.

Sodium bicarbonate solution washed the organic layer 5% of the weight after filtration, and it rinsed twice continuously. After condensing an organic layer, distillation under reduced pressure was carried out and the methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl shown with a following formula was obtained.

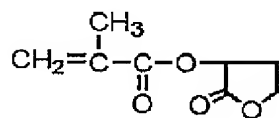
[0063]



[0064]The example of monomer composition 2 (composition of alpha-meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone) alpha-bromo-gamma-butyrolactone 100g and the methacrylic acid 104.4g (it is 2.0-mol twice to alpha-bromo-gamma-butyrolactone) are prepared, Twice [3 weight] as many methyl isobutyl ketone as alpha-bromo-gamma-butyrolactone was added, and it was considered as the solution. 183.6 g (it is 3.0-mol twice to alpha-bromo-gamma-butyrolactone) of triethylamine was dropped there, and it stirred at the room temperature after that for about 10 hours. Sodium bicarbonate solution washed the organic layer 5% of the weight after

filtration, and it rinsed twice continuously. The organic layer was condensed and the alpha-meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone shown with a following formula was obtained.

[0065]



[0066]Example of resin composition (A1)

It is 2-trifluoro methylacrylic acid to the 100mL three-neck flask provided with the magnetic stirring child, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. It is acquisition] in [Kanto Kagaku, Inc. 5.81 g, 2-(2-methyladamantan) methacrylic acid 9.72 g of ester, 10.5 g of methyl isobutyl ketone was added, after performing a nitrogen purge, temperature up was carried out to 80 **, and the solution which dissolved 0.34 g of azobisisobutyronitrile in 10 g of methyl isobutyl ketone was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 ** after that. After cooling this reaction mixture to 30 **, 7.5 g of triethylamine was dropped over 1 hour. alpha-bromo-gamma-butyrolactone 8.56g was dropped over 2 hours at 35-45 ** after that. The reaction was performed for 8 hours, keeping at 45 **. It filtered after that and filtrate was rinsed 6 times. It was dropped at methanol water 65%, and depositing resin was filtered, it dried [after-concentration 2-heptanone was added and the organic layer after rinsing was condensed, and], and the resin A1 was obtained. 14.05g of yields.

[0067]The example of resin composition (A2)

To the 100mL three-neck flask provided with the magnetic stirring child, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. t-butyl 15.54 g of 5-norbornene 2-carboxylate, 7.84 g of maleic anhydrides, methacrylic acid 9.44 g of hexafluoro isopropyl and 22 g of methyl isobutyl ketone were taught. After performing a nitrogen purge, temperature up was carried out to 80 **, and the solution which dissolved 0.82 g of azobisisobutyronitrile in 11 g of methyl isobutyl ketone was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 ** after that. The resin solution was obtained by filling the mixed solution of the methanol 250g and the water 100g with reaction mixture after that, dissolving in propylene-glycol-methyl-ether acetate, and condensing depositing resin. 64.55g of yields. 21.40% of solid content. Let this be the resin A2.

[0068]To the 100-ml three-neck flask provided with the example (A3) condenser tube

of resin composition, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. 2-methyl adamantyl 8.59 g of bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2-carboxylate (NB-2MAd), Maleic anhydride (MA) 2.94 g, 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl 5.97 g of acrylate (TFMC70OHAA) and 10 g of 4-methyl-2-pentanone were carried out, it was crowded, and the nitrogen purge was performed. Temperature up is carried out to 80 ** after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisisobutironitoriru0.31g dissolved in 7 g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 ** after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into 300 ml of after-cooling methanol, and deposited was obtained by filtration. The deed resin 10.2g was obtained for reduced pressure drying at 40 ** for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight (Mw) 6400. Let this be resin A3.

[0069]The example of resin composition (A4, A5, X1)

Resin of the following table was obtained by the same operation as the synthetic example of resin A3.

[0070]

Example A4 NB-TB/MA/TFMCof preparation monomer composition Mw resin

composition 70HAA=40/40/20 Example A5 NB-of 6100 resin composition 2

Mad/MA/TFMC70HAA=45/45/10 The example X1 of 5500 resin composition.

NB-TB/MA = 50/50 5400 NB-TB:2-methylpropyl Bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2 - carboxylate[0071]The example of resin composition (A6)

To the 100-ml three-neck flask provided with the condenser tube, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. 2-adamantyl propyl Bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2-carboxylate (NB-AdTB) 9.43 g, MA 2.94g, TFMC70HAA 5.97g, 4-methyl-2-pentanone 10 g was carried out, it was crowded and the nitrogen purge was performed. Temperature up is carried out to 80 ** after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisisobutironitoriru0.31g dissolved in 7 g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 ** after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into 300 ml of after-cooling hexane, and deposited was obtained by filtration. The deed resin 7.3g was obtained for reduced pressure drying at 40 ** for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight (Mw) 10900. Let this be the resin A6.

[0072]The example of resin composition (A7)

Except setting the mole ratio of a preparation monomer to

NB-AdTB/MA/TFMC70HMA=40/40/20, the same operation as the example A6 of resin composition was performed, and resin was obtained. Polystyrene equivalent

weight average molecular weight (Mw) 16700. Let this be the resin A7.

[0073]The example of resin composition (A8)

It is 2-adamantyl to the 100-ml three-neck flask provided with the condenser tube, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. Methacrylate (2MAAdMA) 7.03 g, TFMC7OHMA 12.37g, 4-methyl-2-pentanone 10 g was carried out, it was crowded and the nitrogen purge was performed. Temperature up is carried out to 80 ** after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisisobutyronitrile 0.25g dissolved in 7 g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 ** after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into 300 ml of after-cooling hexane, and deposited was obtained by filtration. The deed resin 10.5g was obtained for reduced pressure drying at 40 ** for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight (Mw) 24000. Let this be the resin A8.

[0074]The example of resin composition (X2)

Methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl and alpha-meta-KURIRO yloxy gamma-butyrolactone were prepared by the mole ratio (15.0g : 11.7g) of 5:5, twice [amount] of duplex as many methyl isobutyl ketone as total monomers was added, and it was considered as the solution. receiving the amount of total monomers in azobisisobutyronitrile as an initiator there — 2-mol % — it added and heated at 80 ** for about 8 hours. Then, operation of having filled a lot of heptane with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. As a result, weight average molecular weight obtained the copolymer of 10000. Let this be the resin X2.

[0075]Each Examples 1-8 and 1 or 2 or less comparative example ingredient was mixed, it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0076]

Resin Ten part acid generator: 0.2 copy of p-TORIRUJIFENIRU sulfonium trifluoro methanesulfonate [“MDS-205” which came to hand from Green Chemicals]

Quencher: 2,6-diisopropylaniline 0.015 Part solvent : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100

Part[0077]It applied to the silicon wafer processed for 20 seconds at 23 ** using hexamethyldisilazane so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.1 micrometer. It is 120 ** and the conditions for 60 seconds, and prebaking was performed on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, it is a short form F₂ excimer laser exposure machine. Using [“VUVES-4500” which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], the light exposure was changed gradually and open frame exposure was carried out. On the direct hot plate, after exposure performed post exposition jar bake (PEB) for 60

seconds at 120 **, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. Visual observation of the wafer after development was carried out, the minimum light exposure (film omission sensitivity) in which resist carries out a film omission was calculated, and the result of Table 1 was obtained.

[0078] On the other hand, it applies to a magnesium fluoride wafer so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometer, It prebaked on the direct hot plate and the resist film was made to form on 120 ** and the conditions for 60 seconds. In this way, the transmissivity in the wavelength of 157 nm of the formed resist film was measured using the transmissometry function of the short form F₂ excimer laser exposure machine used in the top, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0079]

[Table 1]

Resin Film omission sensitivity	Transmissivity
Only resin Resist. -----	Example one A1 2 mJ/cm ² 35. %
35% example two A2 5 mJ/cm ² 36. %	33% example 3 A3 3 mJ/cm ² 32. %
28 % 26% of 38 %	36% of 30% example 4 A4 4.5 mJ/cm ²
example 5 A5 4 mJ/cm ²	example six A6 The 33 %
31% of 2.5 ² [mJ/cm]	example seven A7. 3.5 30 %
29% of mJ/cm ²	example eight A8
44 % 43% of 1 mJ/cm ²	comparative example 1X1 26 %
25% of 8 mJ/cm ²	comparative example 2X2 25 %
25% of 3 mJ/cm ² . -----	[0080] The example (A9) of resin composition

It is methacrylic acid 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl to the 100mL flask provided with the magnetic stirring child, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. It is acquisition] in [Daikin Coal chemical product Sale. 10.31 g, 17.63 g of p-t-butoxystyrene, and 31 g of methyl isobutyl ketone were taught. After performing a nitrogen purge, temperature up was carried out to 80 **, and the solution which dissolved 0.82 g of azobisisobutyronitrile in 11 g of methyl isobutyl ketone was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 ** after that. A 57.6-g resin solution was obtained by filling the mixed solution of the methanol 250g and the water 100g with reaction mixture after that, dissolving in methyl isobutyl ketone and condensing depositing resin. 62.8 g of methyl isobutyl ketone, 3.0 g of p-toluenesulfonic acid, and the water 9.7g were added to this resin solution, and it was kept warm at 70 ** for 15 hours. Rinsing was performed for this reaction mixture 5 times, and after concentration, 300 g of

propylene-glycol-methyl-ether acetate was added, it condensed further, and the resin solution was obtained. 65.3g of yields. 27.21% of solid content. Weight average molecular weight 14900. Let this resin be resin A9.

[0081]The example of resin composition (A10)

26.81 g of methyl isobutyl ketone was taught to the 200mL flask provided with the magnetic stirring child, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. After performing a nitrogen purge, temperature up is carried out to 84 **, and it is methacrylic acid separately. 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl It is acquisition] in [Daikin Coal chemical product Sale. The solution which dissolved 9.89 g, 16.92 g of p-t-butoxystyrene, and 1.97 g of azobisisobutyronitrile in 26.81 g of methyl isobutyl ketone was dropped over 1 hour. It was kept warm for 8 hours, keeping at 84 ** after that. A 67.03-g resin solution was obtained by dissolving in methyl isobutyl ketone and condensing the resin obtained by dropping reaction mixture at the mixed solution of the methanol 247.23g and the water 123.61g over 30 minutes after that. 93.52 g of methyl isobutyl ketone, 3.49 g of p-toluenesulfonic acid, and the water 11.26g were added to this resin solution, and it was kept warm at 70 ** for 15 hours. The resin obtained by performing rinsing 5 times, and being dropped, applying this reaction mixture after concentration and into the n-heptane 446.88g for 30 minutes was filtered, reduced pressure drying was performed, and resin was obtained. 17.07g of yields. Weight average molecular weight 4400. Let this be the resin A10.

[0082]Resin X3: Resin which protected the poly (p-vinylphenol) (trade name "VP-2500") hydroxyl group by Nippon Soda Co., Ltd. by the isopropyl group at 20% of the average protection rate.

[0083]Each Examples 9 and 10 and three or less comparative example ingredient was mixed, it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0084]

Resin (as solid content.) 10 part cross linking agent: -- hexamethoxy methylmelamine 1.1-copy quencher: -- 1,3-JI (4-pyridyl) propane 0.0125 part solvent 0.5-copy acid generator: -- N-(isopropyl sulfonyloxy) succinimide (a part for resin carrying in.) It

is :propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100 part moreover.[0085]Apply "DUV-42 which is a constituent for organic antireflection films made from Brewer, and bake is carried out on 215 ** and the conditions for 60 seconds, Thickness The spin coat was carried out to the silicon wafer in which a 600-A organic antireflection film was made to form so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to

0.523 micrometer. After resist liquid spreading was prebaked on the direct hot plate on 100 °C and the conditions for 60 seconds. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, he is a KrF excimer stepper. Using ["NSR 2205EX-12B" by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.8], the light exposure was changed gradually and the line and space pattern was exposed. After exposure performed post exposition jar bake (PEB) on 105 °C and the conditions for 60 seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. The line and space pattern after development was observed with the scanning electron microscope, and effective sensitivity and resolution were investigated by the following methods.

[0086]Effective sensitivity: A 0.20-micrometer line and space pattern displayed with the light exposure used as 1:1.

[0087]Resolution: It displayed with the lower limit of the line and space pattern separated with the light exposure of effective sensitivity.

[0088]On the other hand, it applies to a magnesium fluoride wafer so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometer, It prebaked on the direct hot plate and the resist film was made to form on 100 °C and the conditions for 60 seconds. In this way, the transmissivity in the wavelength of 157 nm of the formed resist film was measured using the transmissometry function of a short form F₂ excimer laser exposure machine (Litho Tech Japan VUVES-4500), and the result shown in Table 2 was obtained.

[0089]

[Table 2]

-----, Resin Transmissivity Only effective sensitivity (KrF) resolution (KrF) resin Resist.

-----, Example 9 A9 40 % 40% 18

mJ/cm²0.16micrometer Example ten A10 39% 38 % 90 mJ/cm²0.15micrometer. It is 27 % 27 mJ/cm²0.16micrometer ----- 3X327% of a ----- comparative example.[0090]The

example of resin composition (A11)

They are 9.37 g of methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, the methacrylic acid 1-trifluoromethyl 2 and 2, and 2-trifluoroethyl to the 4 mouth flask provided with a magnetic stirring child, the nitrogen introducing pipe, the Dimroth condenser, the thermometer, and the dropping funnel. It is acquisition] in [Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 9.44 g, 0.263g of azobisisobutyronitrile, and 40.9 g of methyl isobutyl ketone were

taught, and atmosphere was replaced by nitrogen. Then, pouring nitrogen in a system, using the oil bath, to 80 **, temperature up was carried out and it was kept warm for about 7 hours. It was dropped after cooling, stirring reaction mixture in methanol of 1 dm³. After stirring for 30 minutes, it filtered and the white powder 25.8g was obtained. This white powder was dried at 60 ** under decompression for about 6 hours, and 8.4 g of resin was obtained. 45% of yield. Weight average molecular weight 10200. Let this be the resin A11.

[0091] Each Example 11 and four or less comparative example ingredient was mixed, it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0092]

Resin (solid content conversion) Ten part acid generator: 0.2 copy of p-TORIRUJIFENIRU sulfonium trifluoro methanesulfonate [“MDS-205” which came to hand from Green Chemicals]

Quencher: Dicyclohexyl methylamine 0.015 Part solvent : EXAMPLE 100 copies of 2-heptanone Comparative example propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / gamma-butyrolactone (95/5)

100 copies [0093] Apply “DUV-30J-14” which is a constituent for organic antireflection films made from Brewer, and bake is carried out on 215 ** and the conditions for 60 seconds, Thickness The spin coat was carried out to the silicon wafer in which a 1,600-A organic antireflection film was made to form so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.39 micrometer. After resist liquid spreading was prebaked on 120 ** and the conditions for 60 seconds on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, he is an ArF excimer stepper. Using [“NSRArF” by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.6], the light exposure was changed gradually and the line and space pattern was exposed. After exposure performed post-exposition jar bake (PEB) for 60 seconds on 120 ** and the conditions for 60 seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. The line and space pattern after development was observed with the scanning electron microscope, and effective sensitivity and resolution were investigated by the following methods. A result is shown in Table 3.

[0094] Effective sensitivity: A 0.18-micrometer line and space pattern displayed with the light exposure used as 1:1.

[0095] Resolution: It displayed with the lower limit of the line and space pattern separated with the light exposure of effective sensitivity.

[0096] On the other hand, it applies to a magnesium fluoride wafer so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which

were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometer, It prebaked on the direct hot plate and the resist film was made to form on 120 °C and the conditions for 60 seconds. In this way, about the transmissivity in the wavelength of 157 nm of the formed resist film, it is a short form F₂ excimer laser exposure machine. It measured using the transmissometry function of ["VUVES-4500" which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], and the result shown in Table 3 was obtained.

[0097]

[Table 3]

Resin Transmissivity Effective sensitivity	
Resolution Only resin Resist.	example
11A11 30 % 30% 42 mJ/cm ² 0.16micrometer.	
comparative example 4X2 It is 36mJ/cm ² 0.16micrometer	
25 %25%.	[0098]The example of resin

composition (A12)

They are 9.73 g of p-acetoxystyrene, 2.56 g of acrylic acid t-butyl, and methacrylic acid 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl to the 100mL flask provided with the stirring rod, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. It is acquisition] in [Daikin Coal chemical product Sale. 7.96 g and 13.51 g of isopropanol were taught, the nitrogen purge was carried out, and temperature up was carried out to 80 °C. Separately, the solution which dissolved 0.41 g of azobisisobutyronitrile in 6.75 g of isopropanol was dropped over 0.5 hour. After keeping it warm at 80 °C for 6 hours, it is dropped into the mixed liquor of methanol and water, and crystallization was carried out, it filtered and dried and 15.69 g of resin was obtained. The resin 15.69g and 1.57 g of 4-dimethylaminopyridine which were obtained, and the methanol 47.07g were taught to the 100mL flask provided with the stirring rod, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe, and it riped under flowing back for 15 hours. It neutralized by 0.93 g of glacial acetic acid after cooling, crystallization was charged and carried out into the water 784.50g, and the crystal was taken out by filtration. Then, after having melted the crystal in acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this operation a total of 3 times, the obtained crystal was dried and 12.59 g of resin was obtained. Weight average molecular weight was 37000 and the degree of dispersion 3.72 (the GPC method: polystyrene conversion). Let this be the resin A12.

[0099]The example of resin composition (A13)

They are 9.73 g of p-acetoxystyrene, 4.69 g of methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, and methacrylic acid to the 100mL flask provided with the stirring rod, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe. 3-(perfluoro 3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl It is acquisition] in [Daikin Coal chemical product Sale. 7.96 g and 13.92 g of isopropanol were taught, the nitrogen purge was carried out, and temperature up was carried out to 80 **. Separately, the solution which dissolved 0.41 g of azobisisobutyronitrile in 7.46 g of isopropanol was dropped over 0.5 hour. After keeping it warm at 80 ** for 6 hours, it is dropped into the mixed liquor of methanol and water, crystallization was carried out, it filtered, and 22.08 g of resin was obtained. The resin 22.08g and 2.21 g of 4-dimethylaminopyridine which were obtained, and the methanol 110g were taught to the 300mL flask provided with the stirring rod, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe, and it riped under flowing back for 15 hours. It neutralized by 2.21 g of glacial acetic acid after cooling, crystallization was charged and carried out into the water 2000g, and the crystal was taken out by filtration. Then, after having melted the crystal in acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this operation a total of 3 times, the obtained crystal was dried and 11.51 g of resin was obtained. Weight average molecular weight was 30900 and the degree of dispersion 1.99 (the GPC method: polystyrene conversion). Let this be the resin A13.

[0100]example of resin composition (X4)

Weight average molecular weight the copolymerization ratio of 12600, t-butyl acrylate of the degree of dispersion 1.87 (the GPC method: polystyrene conversion), styrene, and p-hydroxystyrene copolymer (TSM-4 made from Maruzen Petrification), With the nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR) spectrometer, it asked with about 20:20:60.

[0101]example of resin composition (X5)

(1) 24.6 g (0.105 mol) of methacrylic acid 2-adamantyl 2-methyl, 39.7 g (0.245 mol) of p-acetoxystyrene, and 128.6 g of isopropanol were taught to the flask, the nitrogen purge was made it, and temperature up was carried out to it to 75 **. After melting the dimethyl 2 and 4.84 g (0.021 mol) of 2-azobis (2-methylpropionate) in 9.7 g of isopropanol, it was dropped at the solution. After riping under flowing back at 75 ** for about 11 hours for about 0.5 hour, it diluted with acetone, crystallization was charged and carried out to heptane, and the crystal obtained by taking out a crystal by filtration was dried. The crystal of the obtained methacrylic acid 2-adamantyl 2-methyl and p-acetoxy styrene copolymer was 54.1g.

[0102](2) In a flask. 53.2 g (0.29 mol as a monomeric unit) of p-acetoxy styrene

copolymers (30:70), and 5.3 g (0.043 mol) of 4-dimethylaminopyridine and the methanol 159.5g which were obtained above are prepared, [methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl, and] It riped under flowing back for 20 hours. It neutralized by 3.92 g (0.065 mol) of glacial acetic acid after cooling, crystallization was charged and carried out to water, and the crystal was taken out by filtration. Then, the obtained crystal was dried, after having melted the crystal in acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this the operation of a series of a total of 3 times. The crystal of the obtained methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl and p-hydroxystyrene copolymer was 41.2g. Weight average molecular weight is 8100 and the degree of dispersion 1.68 (the GPC method: polystyrene conversion), and the copolymerization ratio was called for with about 30:70 by the nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR) spectrometer. Let this resin be the resin X5.

[0103]The example of resin composition (X6)

(1) 16.4 g (0.07 mol) of methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl, 45.4 g (0.28 mol) of p-acetoxystyrene, and 123.6 g of isopropanol were taught to the flask, the nitrogen purge was made it, and temperature up was carried out to it to 75 **. After melting 4.84 g (0.021 mol) of dimethyl 2'2'-azobis (2-methylpropionate) in 9.7 g of isopropanol, it was dropped at the solution. After riping under flowing back at 75 ** for about 11 hours for about 0.5 hour, it diluted with acetone, crystallization was charged and carried out to heptane, and the crystal obtained by taking out a crystal by filtration was dried. The crystal of the obtained methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl and p-acetoxy styrene copolymer was 54.2g.

[0104](2) In a flask. 53.0 g (0.30 mol as a monomeric unit) of p-acetoxy styrene copolymers (20:80), and 5.3 g (0.043 mol) of 4-dimethylaminopyridine and the methanol 159.0g which were obtained above are prepared, [methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl, and] It riped under flowing back for 20 hours. It neutralized by 3.13 g (0.052 mol) of glacial acetic acid after cooling, crystallization was charged and carried out to water, and the crystal was taken out by filtration. Then, the obtained crystal was dried, after having melted the crystal in acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this the operation of a series of a total of 3 times. The crystal of the obtained methacrylic acid 2-adamanthyl 2-methyl and p-hydroxystyrene copolymer was 37.8g. Weight average molecular weight is the about 7900 degree of dispersion 1.72 (the GPC method: polystyrene conversion), and the copolymerization ratio was called for with about 20:80 by the nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR)

spectrometer. Let this resin be the resin X6.

[0105] Each Example 12 and five or less comparative example ingredient was mixed, it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0106]

resin [] -- 10 part acid generator: -- a screw (part solvent : part quencher: 4-*t*-buthylphenyl

iodonium camphor sulfonate 0.52 tri-isopropanolamine 0.052 ethyl lactate 100 part)[0107] Each Example 13 and six or less comparative example ingredient was mixed, it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0108]

resin [] -- 10 part acid generator: -- a screw (part solvent : part quencher: 4-*t*-buthylphenyl

iodonium camphor sulfonate 0.52 2,6-diisopropylaniline 0.052 methyl amyl ketone 100 part)[0109] It applied to the silicon wafer processed for 20 seconds at 23 ** using hexamethyldisilazane so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.1 micrometer. It is 130 ** and the conditions for 60 seconds, and prebaking was performed on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, it is a short form F₂ excimer laser exposure machine. Using ["VUVES-4500" which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], the light exposure was changed gradually and open frame exposure was carried out. On the direct hot plate, after exposure performed post exposition jar bake (PEB) for 60 seconds at 140 **, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. Visual observation of the wafer after development was carried out, the minimum light exposure (film omission sensitivity) in which resist carries out a film omission was calculated, and the result of Table 4 was obtained.

[0110] On the other hand, it applies to a magnesium fluoride wafer so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometer. It prebaked on the direct hot plate and the resist film was made to form on 130 ** and the conditions for 60 seconds. In this way, it measured vacuum-ultraviolet-spectroscope(Jasco- -VUV---200)-using the transmissivity in the wavelength of 157 nm of the formed resist film, and the result shown in Table 4 was obtained.

[0111]

[Table 4]

-----. Resin Film omission sensitivity Only

transmissivity resin Resist. -----. Example 12A12 2.5
 mJ/cm²30% 31% example 13A13 0.5 mJ/cm²27% 27%. -----
 ----- comparative example 5X4 2 mJ/cm²24% 25% comparative example 6
 X5/X6=1 3 mJ/cm²21% 22% -----[0112]

[Effect of the Invention]In the exposure for which the resist composition of this invention used the light source with a wavelength of 170 nm or less, for example, F₂ excimer laser with a wavelength of 157 nm, High transmissivity is shown, the resolution in KrF and ArF exposure is high, and since it has sufficient contrast, the outstanding performance can be demonstrated as chemical amplification type resist using a light source with a wavelength of 170 nm or less.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6501

(P2002-6501A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマート*(参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

4 J 0 0 2

220/22

220/22

4 J 1 0 0

222/04

222/04

232/00

232/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-332641(P2000-332641)

(22) 出願日 平成12年10月31日(2000. 10. 31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-318116

(32) 優先日 平成11年11月9日(1999. 11. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-29159(P2000-29159)

(32) 優先日 平成12年2月7日(2000. 2. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-29156(P2000-29156)

(32) 優先日 平成12年2月7日(2000. 2. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 和彦

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

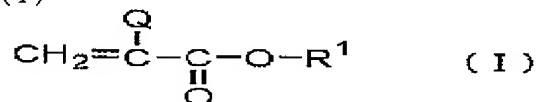
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF₂ エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式 (I)

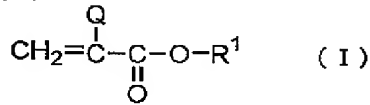


(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1～4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1～14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。) で示されるモノマーから導かれる重合単

位を有する化学増幅型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式 (I)

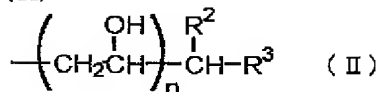


(式中、Q は水素、メチル又は炭素数 1～4 のフルオロアルキルを表し、R¹ はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数 1～14 のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹ のうちの少なくとも一方は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する。) で示されるモノマーから導かれる重合単位を有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 2】 式 (I) における Q が、トリフルオロメチルである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 式 (I) における R¹ が、少なくとも 1 個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数 1～14 のフルオロアルキルである請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 少なくとも 1 個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数 1～14 のフルオロアルキルが下式 (II)

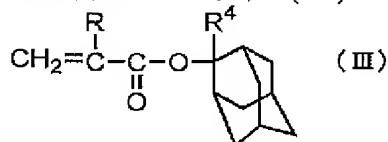


(式中、R² は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³ はフルオロアルキルを表し、R² と R³ の合計炭素数は 1～11 である。n は 0 または 1 を表す。) で示される基である請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】 感放射線化合物が放射線の作用により酸又は塩基を発生する活性化化合物であって、ポジ型に作用する請求項 1～4 いずれかに記載の組成物。

【請求項 6】 バインダー樹脂が酸又は塩基の作用で解裂する基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用でアルカリ可溶性となる請求項 5 記載の組成物。

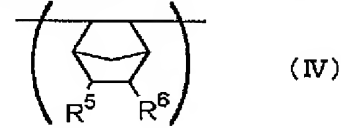
【請求項 7】 バインダー樹脂が、式 (I) のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式 (III)



(式中、R は水素又はメチルを表し、R⁴ はアルキル

を表す) で示される (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位を有し、感放射線化合物が、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤である請求項 5 又は 6 記載の組成物。

【請求項 8】 バインダー樹脂が、式 (I) のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式 (IV)



(式中、R⁵ 及び R⁶ は互いに独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル、炭素数 1～3 のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR⁷ (R⁷ はアルコール残基である) を表すか、又は R⁵ と R⁶ が一緒になって、-C(=O)OC(=O)- で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。) 並びに無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位で示される脂環式オレフィンの重合単位を含有する請求項 5～7 いずれかに記載の組成物。

【請求項 9】 バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であり、さらに架橋剤を含有し、ネガ型に作用する請求項 1～4 いずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表される如く、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436nm の g 線、波長 365nm の i 線、波長 248nm の KrF エキシマレーザー、波長 193nm の ArF エキシマレーザーと年々短波長になってきており、さらに次世代の露光光源として波長 157nm の F₂ エキシマレーザーが有望視されている。KrF エキシマレーザー露光や ArF エキシマレーザー露光用には、露光により発生する酸の触媒作用を利用したいわゆる化学増幅型レジストが、感度に優れることから多く用いられている。そして F₂ エキシマレーザー露光用にも、感度の点で化学増幅型レジストが使われる可能性が高い。

【0003】 KrF エキシマレーザー露光用のレジストには、ポリビニルフェノール系の樹脂が用いられてきた。一方、ArF エキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるため

に、芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような脂環式の樹脂としては、D. C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 387-398 (1996) に記載されるような各種のものが知られている。また、S. Takechi et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 475-487 (1996) や特開平 9-73173号公報には、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化学増幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂してポジ型に作用するとともに、高いドライエッチング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

【0004】しかしながら、従来の KrF エキシマレーザ露光や ArF エキシマレーザ露光用のレジストに用いられている樹脂は、170nm 以下の波長の光、例えば、波長 157nm の F₂ エキシマレーザに対して、充分な透過率を示さなかった。透過率が低いと、プロファイル、コントラスト、感度などの諸性能に悪影響を及ぼす。

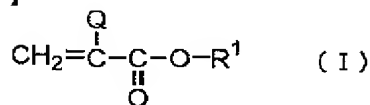
【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、170nm 以下の波長の光に対する透過率に優れ、特に F₂ エキシマレーザリソグラフィに適したレジスト組成物を提供することにある。本発明者らは、レジスト組成物を構成する樹脂として、特定のモノマーに由来する重合単位を有する樹脂を用いることにより、157nm の F₂ エキシマレーザの波長における透過率の改良ができることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式 (I)

【0007】



【0008】(式中、Q は水素、メチル又は炭素数 1～4 のフルオロアルキルを表し、R¹ はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数 1～4 のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹ のうちの少なくとも一方は、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する。) で示されるモノマーから導かれる重合単位を有する化学増幅型のレジスト組成物を提供するものである。

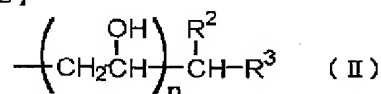
【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、上記式 (I) に示すとおり、Q、R¹ のうちの少なくとも一方が、少なくとも 1 個のフッ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する重合単位を有する樹脂を用いる。ここで Q は、水素、メチル又は炭素数 1～4 のフルオロアルキルを表すが、このフルオロアルキルは、炭素数 3 以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。またこのフルオロアルキルは、少なくとも 1 個のフッ素原子を有していればよいが、フッ素原子を 2 個以上有しているのが好ましい。トリフルオロメチル基のものが入手が容易なことから、現実的である。

【0010】また R¹ は、ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数 1～4 のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表す。ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数 1～4 のアルキルは、炭素数 3 以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ここでハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。脂環式環としては、例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル環、ビシクロ[4.3.0]ノニル環、ビシクロ[4.4.0]デカニル環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル環、アダマンチル環等が挙げられる。なかでも少なくとも 1 個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数 1～4 のフルオロアルキルが好ましい。ハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環におけるアルキル基は、炭素数が 1～4 程度の低級アルキル基であるのが通常である。炭素数 3 以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ハロゲンとしては、例えば上記と同様なものが、脂環式環としては、例えば上記と同様な脂環式環が挙げられる。またラクトン環としては、例えば 2-オキシオキセタン-3-イル環、2-オキシオキソラン-3-イル環、2-オキシオキサラン-3-イル環、2-オキセパノン-3-イル環等が挙げられる。

【0011】R¹ が少なくとも 1 個のフッ素原子を有している場合は、市場からモノマー (I) の入手のし易さを考慮すると、R¹ は下式 (II)

【0012】



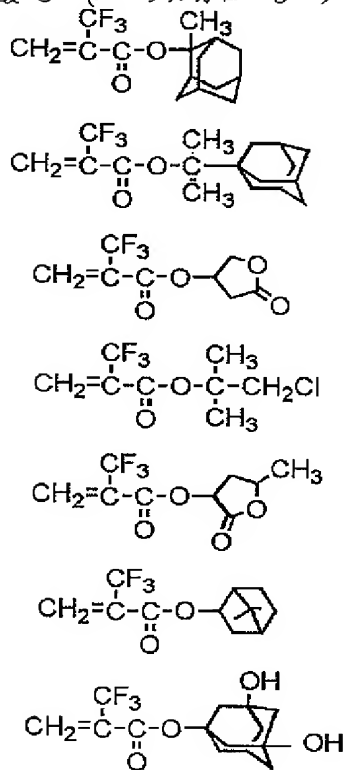
(式中、R² は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³ はフルオロアルキルを表し、R² と R³ の合計炭素数は 1～11 である。n は 0 または 1 を表す。) であることが好ましい。ここにおけるアルキル、フルオロアルキルは、炭素数が 3 以上である場合は、直鎖でも分岐していてもよい。またフルオロアルキルは、少なくとも 1 個のフッ素原子を有しておれば良いが、フッ素原

子を2個以上有しているものが好ましい。もちろんパーフルオロアルキルであっても良い。また水酸基が置換されている場合は、親水性が増大する結果、現像液へのなじみを向上し得る。

【0013】式(I)で示される(メタ)アクリル酸フルオロアルキルの具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0014】アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、アクリル酸1H, 1H, 11H-エικοサフルオロウンデシル、メタクリル酸1H, 1H, 11H-エικοサフルオロウンデシル、

【0015】メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メ



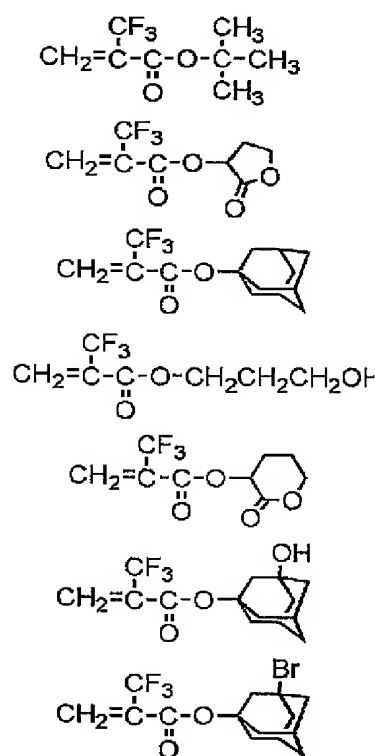
など。

【0017】このような式(I)で示されるモノマーの重合によって、下式(Ia)で示される単位が形成されることになる。

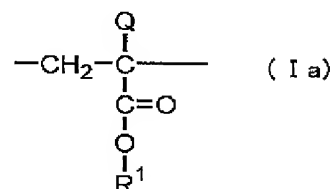
【0018】

チルブチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-(パーフルオロヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-(パーフルオロオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、

【0016】



40



【0019】式中、Q及びR¹は先に定義したとおりである。

【0020】また、本発明に用いるバインダー樹脂は、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に後

述する感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものである。このような、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる性質は、アルカリ現像タイプの化学増幅型レジストに一般的に求められるものであり、したがって、化学増幅型レジストにおいて従来から知られている技術を応用して、このような性質を付与することができる。

【0021】バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部がアルカリ現像によって除去される場合は、ポジ型レジストとなる。すなわち、化学増幅型のポジ型レジストは、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基が、その後の熱処理 (post exposure bake) によって拡散し、樹脂等の保護基を解裂させるとともに酸又は塩基を再生成することにより、その放射線照射部をアルカリ可溶化する。化学増幅型ポジ型レジストには、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線化合物に加えて、酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を有し、それ自身はアルカリ可溶性バインダー樹脂に対して溶解抑止能を持つが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解裂した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、バインダー樹脂が酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解裂した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

【0022】一方、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部が硬化し、アルカリ現像によって放射線の照射されていない部分が除去される場合は、ネガ型レジストとなる。すなわち、化学増幅型のネガ型レジストは通常、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線成分に加えて架橋剤を含有し、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基がその後の熱処理 (post exposure bake) によって拡散し、架橋剤に作用してその放射線照射部のバインダー樹脂を硬化させ、アルカリ不溶化させる。

【0023】本発明で用いるバインダー樹脂におけるアルカリ可溶性部位は、例えば、フェノール骨格を有する単位や、(メタ) アクリル酸エステル骨格を有し、エステルのアルコール側に脂環式環及びカルボキシル基を有する単位、不飽和カルボン酸の単位などでありうる。具体的には、ビニルフェノール単位、イソプロペニルフェノール単位、(メタ) アクリル酸の脂環式エステルであって、その脂環式環にカルボキシル基を有する単位、

(メタ) アクリル酸単位などが挙げられる。このようなアルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることによ

り、その樹脂自体がアルカリ可溶性となる。もちろん、これらの単位とともに、アルカリ不溶性の単位が存在していてもよく、例えば、ビニルフェノール単位又はイソプロペニルフェノール単位の水酸基の一部がアルキルエーテル化された混合単位を有する樹脂、ビニルフェノール又はイソプロペニルフェノールと他の重合性不飽和化合物との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂、(メタ) アクリル酸の脂環式エステルと(メタ) アクリル酸との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂なども、全体としてアルカリ可溶であれば、本発明で規定するそれ自身アルカリ可溶性である樹脂となりうる。

【0024】一方、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性になる樹脂をバインダーとする場合、このような性質を有する部位は、例えば、先に例示したフェノール骨格を有する単位やカルボキシル基を有する単位のようなアルカリ可溶性単位に、アルカリ現像液に対して溶解抑止能を持つが、酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を導入したものでありうる。アルカリ現像液に対しては溶解抑止能を持つが、酸又は塩基に対して不安定な基は、公知の各種保護基であることができる。

【0025】アルカリ現像液に対しては溶解抑止能を持つが、酸に対して不安定な基としては、例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル及びtert-ブトキシカルボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する基；テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-エトキシエチル、1-(2-メチルプロポキシ) エチル、1-(2-メトキシエトキシ) エチル、1-(2-アセトキシエトキシ) エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ) エトキシ] エチル及び1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ) エトキシ] エチルのようなアセタール型の基；3-オキシシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イル(メバロニックラクトンから導かれる) 及び2-アルキル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基などが挙げられ、これらの基が、フェノール性水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。これらの保護基は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする共重合を行うことによって、樹脂中に導入することができる。

【0026】一方、塩基に対して不安定な基の例としては、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられる。具体的には例えば、フェノール骨格を有し、そのフェノール性水酸基の一部がアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えられた単位を有する樹脂が、このようなタイプのバインダー樹脂となりうる。

【0027】本発明では、バインダー樹脂中に、前記式 (I) で示されるモノマー中にアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する場合以外、前記式 (I) で示されるモノマーから導かれる重合単位に加えて、以上説明したようなアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合単位を存在させることになる。その場合、この樹脂は、式 (I) で示されるモノマーを一つのモノマーとし、アルカリ可溶性基を有するか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合性不飽和化合物を別のモノマーとして、共重合を行うことにより、製造される。共重合自体は常法に従って行うことができ、例えば、適当な溶媒中に各モノマーを溶解し、重合開始剤の存在下に重合を開始し、反応を進めればよい。また、例えばビニルフェノールやイソプロペニルフェノールの単位における水酸基を、アルキルや放射線照射後に感放射線化合物の作用により脱離する基で修飾する場合は、式 (I) で示されるモノマーとビニルフェノール又はイソプロペニルフェノールとを共重合させた後、ビニルフェノール単位又はイソプロペニルフェノール単位の水酸基を修飾するのが一般的である。

【0028】式 (I) のモノマーから導かれる重合単位をバインダー樹脂中に組み込むことにより、この樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば波長157nmのF₂エキシマレーザーに対する透過率に優れたものとなる。したがって、式 (I) のモノマーから導かれる重合単位は、このような性能が達成でき、かつ樹脂自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となる範囲で存在させればよい。レジストの種類やタイプにもよるが、一般的には、式 (I) のモノマーから導かれる重合単位の割合は、樹脂全体のうち、10～100モル%程度の範囲から適宜選択すればよい。

【0029】アルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることにより、その樹脂自身がアルカリ可溶性となる。それ自身がアルカリ可溶性であるバインダー樹脂は、溶解抑制剤及び感放射線化合物と組み合わせ、ポジ型レジストとすることができ、また架橋剤及び感放射線化合物と組み合わせ、ネガ型レジストとすることができる。

【0030】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ポジ型レジストとする場合に用いられる溶解抑制剤は、フェノール系化合物のフェノール性水酸基を、アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により解裂する基で保護した化合物でありうる。酸の作用により解裂する基としては、例えば、tert-ブトキシカルボニル基が挙げられ、これがフェノール性水

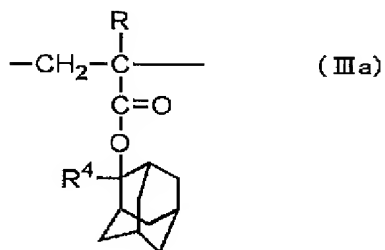
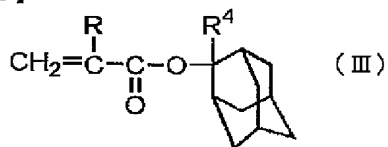
酸基の水素に置換することになる。酸の作用により解裂する基を有する溶解抑制剤には、例えば、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、3, 5-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチルイソプロパネンなどが包含される。一方、塩基の作用により解裂する基としては、例えば、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられ、フェノール性水酸基をアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えた化合物が、塩基の作用により解裂する基を有する溶解抑制剤となりうる。このような溶解抑制剤を用いる場合は、バインダー樹脂とともにバインダー成分に含めて考慮するのが好都合である。

【0031】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ネガ型レジストとする場合に用いられる架橋剤は、酸又は塩基の作用によりバインダー樹脂を架橋させるものであればよい。架橋剤は一般に、酸の作用により架橋反応を起こすものであることが多く、通常は、メチロール基を有する化合物又はそのアルキルエーテル体が用いられる。具体例としては、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミン及びテトラメトキシメチルメラミンのようなメチロール化メラミン又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン及びトリメトキシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミン又はそのアルキルエーテル体、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール又はそのアルキルエーテル体、4-tert-ブチル-2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール又はそのアルキルエーテル体、5-エチル-1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2-オン(通称N-エチルジメチロールトリアジン)又はそのアルキルエーテル体、N, N-ジメチロール尿素又はそのジアルキルエーテル体、3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン-4-オン(通称ジメチロールウロン)又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレイン又はそのテトラメチルエーテル体などが挙げられる。

【0032】一方、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位と、式 (I) のモノマーから導かれる単位とを有するバインダー樹脂は、感放射線化合物と組み合わせ、ポジ型レジストとすることができる。式 (I) のモノマー中自体が、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位になる場合もありうる。放射線照射後に感放射線化合物の作用によ

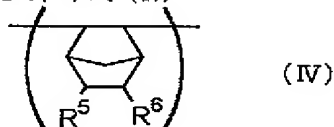
り化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位のなかでも、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類から導かれる重合単位を有するものは、解像度やドライエッチング耐性の点で優れている。(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類は、具体的には下式(III)で表すことができ、その重合によって、下式(IIIa)の単位が形成されることになる。

【0033】



【0034】式中、Rは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R⁴はアルキルを表す。R⁴で表されるアルキルは、例えば炭素数1~8程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合は分岐していてもよい。具体的なR⁴としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどが挙げられる。式(IIIa)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル類の重合単位では、2-アルキル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂するので、この単位を有する樹脂は、感放射線化合物として酸発生剤を用いたポジ型レジストに適用することができる。

【0035】バインダー樹脂が、式(I)の導かれる重合単位に加えて、下式(IV)



(式中、R⁵及びR⁶は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR⁷(R⁷はアルコール残基である)を表すか、又はR⁵とR⁶が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。)並びに無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位で示される脂環式オレフィンの重合単位を含有することは、ドライエッチング耐性を上げる上で特に有効である。

【0036】式(IV)中のR⁵及びR⁶は互いに独立に、

水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR⁷(R⁷はアルコール残基である)を表すか、又はR⁵とR⁶が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。R⁵及び/又はR⁶がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。R⁵及び/又はR⁶が基-COOR⁷である場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、R⁷に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、R⁵及び/又はR⁶が-COOR⁷で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0037】また式(IV)で示される脂環式オレフィンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0038】2-ノルボルネン

2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン

5-ノルボルネン-2-カルボン酸

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル

-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-

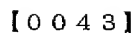
(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノル

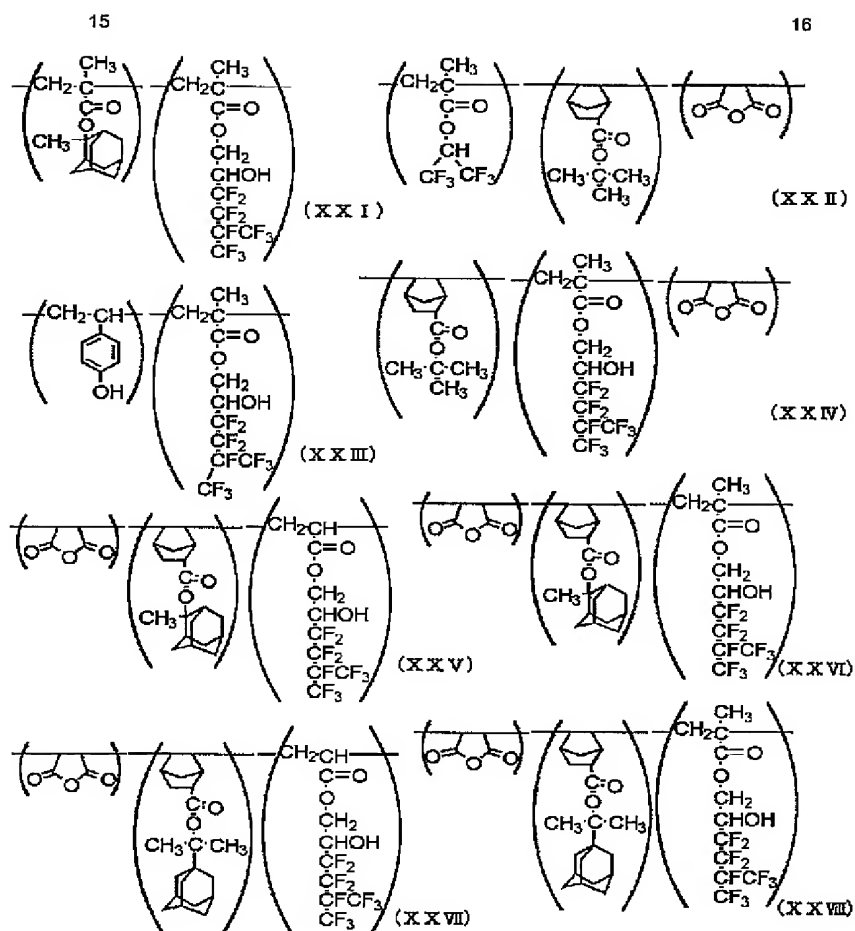
ボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物など。

【0039】不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位は、

【0041】式(I)のモノマーから導かれる重合単位が組み込まれ、それ自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるバインダー樹脂について、典型的ないくつかの例を挙げると、以下の式(VI I)～(XVIII)で示される各単位を有するものなどがある。

【 0 0 4 2 】





【0044】式中、 R^8 は水酸基の保護基を表す。ここでいう水酸基の保護基は、先に説明したアルキルや、酸又はアルカリ的作用により解裂する基として例示した各種の基でありうる。

【0045】以上のような、アルカリ可溶性の又はアルカリ可溶性となりうる樹脂をバインダーとする化学増幅型レジストは、放射線的作用により分解する感放射線化合物を含有する。バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、溶解抑制剤として酸的作用により解裂する基を有する化合物を用い、ポジ型に作用させる場合や、バインダー樹脂が酸的作用により解裂する基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸的作用により解裂する基が解裂した後はアルカリ可溶性となるものであって、ポジ型に作用させる場合は、感放射線化合物として、放射線的作用により酸を発生する酸発生剤が用いられる。また、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、架橋剤を含有するネガ型レジストの場合は、架橋剤が酸的作用により架橋反応を起こすものであることが多いことから、感放射線化合物としては、やはり酸発生剤が用いられる。一方、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であって、溶解抑制剤として塩基的作用により解裂する基を有する化合物を用い、ポジ型に作用させる場合や、バインダー樹脂が塩基的作用により解裂する基を有するものであって、ポジ型に作用させる場合は、感放射線

化合物として、放射線的作用により塩基を発生する塩基発生剤が用いられる。

【0046】感放射線化合物としての酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する各種の化合物であることができる。例えば、オニウム塩、ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタンスルホン骨格を有する化合物、スルホン酸エステル系化合物などが挙げられる。このような酸発生剤の具体例を以下に示す。

【0047】オニウム塩：ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム
ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートなど。

【0048】ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物：2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなど。

【0049】ジスルホン系化合物：ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、フェニル p-トリル ジスルホン、フェニル p-メトキシフェニル ジスルホンなど。

【0050】ジアゾメタンスルホニル骨格を有する化合

物：ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0051】スルホン酸エステル系化合物：1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称α-メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0052】感放射線化合物としての塩基発生剤も、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、塩基を発生する各種の化合物であることができる。その具体例としては、2-ニトロベンジル シクロヘキシルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジル シクロヘキシルカーバメート、ホルムアニリド、水酸化トリフェニルスルホニウムなどが挙げられる。これらの化合物は、放射線的作用により分解して、アミンやヒドロキシルアニオンを生成する。

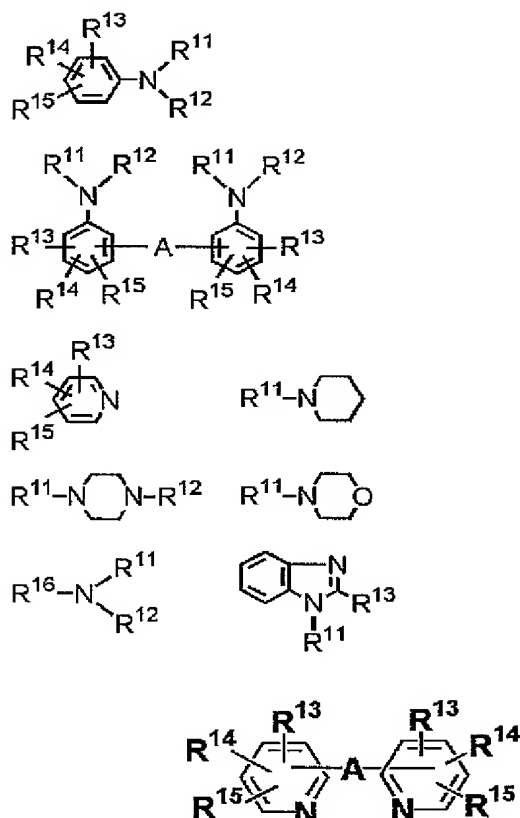
【0053】また、一般に酸発生剤を用いる化学増幅型のレジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、放射線照射後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、感放射線化合物として酸発生剤を用いる場合は、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0054】

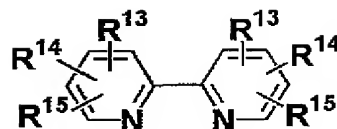
19

20

【0055】



10



【0056】式中、 R^{11} 及び R^{12} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル又はアリールを表し、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、 R^{16} は水酸基で置換されていてもよいアルキル又はシクロアルキルを表し、 A はアルキル、アルキレン、カルボニル、イミノ、ジスルフィド、スルフィド又は2級アミンを表す。 $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるアルキル及び $R^{13} \sim R^{15}$ で表されるアルコキシは、それぞれ炭素数1～6程度であることができ、 $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるシクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そして $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、 A で表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0057】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0058】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、バインダー成分を60～99.9重量%程度、そして感放射線化合物を0.1～20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。ポジ型レジストであって、溶解抑止剤を用いる場合は、上記バインダー成分の内数として、レジスト組成物の全固形分量を基準に、5～40重量%程度の範囲で含有するのが適当である。ネガ型

レジストの場合には、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、架橋剤を1～30重量%程度の範囲で含有するのが適当である。バインダー樹脂が、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであって、ポジ型に作用し、レジスト組成物の大部分がバインダー樹脂と感放射線化合物で占められる場合、バインダー樹脂の量は、組成物中の全固形分量を基準に80重量%程度以上となるようにするのが適当である。また、感放射線化合物が酸発生剤であって、クエンチャーとして塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形重量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0059】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後、均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、

50

乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

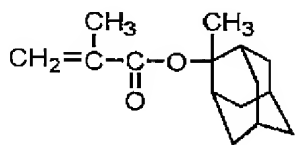
【0060】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応又は架橋反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0061】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミューションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0062】モノマー合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成) 2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間撹拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを得た。

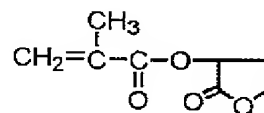
【0063】



【0064】モノマー合成例2(α-メタクリロイロキシγ-ブチロラクトンの合成) α-ブロモ-γ-ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α-ブロモ-γ-ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-ブロモ-γ-ブチロラクトンの3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α-ブロモ-γ-ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間撹拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行っ

た。有機層を濃縮して、次式で示されるα-メタクリロイロキシγ-ブチロラクトンを得た。

【0065】



【0066】樹脂合成例(A1)

磁気撹拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mL三口フラスコに、2-トリフルオロメチルアクリル酸[関東化学(株)より入手]5.81g、2-(2-メチルアダマンタン)メタクリル酸エステル9.72g、メチルイソブチルケトン10.5gを加え、窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.34gをメチルイソブチルケトン10gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。この反応液を30℃まで冷却した後にトリエチルアミン7.5gを1時間かけて滴下した。その後35~45℃でα-ブロモ-γ-ブチロラクトン8.56gを2時間かけて滴下した。45℃に保ったまま8時間反応を行った。その後濾過し、濾液を6回水洗した。水洗後の有機層を濃縮後2-ヘプタノンを加え濃縮し、65%メタノール水に滴下し、析出した樹脂を濾過、乾燥し樹脂A1を得た。得量14.05g。

【0067】樹脂合成例(A2)

磁気撹拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mL三口フラスコに、t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート15.54g、無水マレイン酸7.84g、メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル9.44g、メチルイソブチルケトン22gを仕込んだ。窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.82gをメチルイソブチルケトン11gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール250g、水100gの混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解し、濃縮することにより樹脂溶液を得た。得量64.55g。固形分21.40%。これを樹脂A2とする。

【0068】樹脂合成例(A3)

冷却管、温度計、磁気撹拌子、滴下ロートを備えた100mL三口フラスコに、2-メチルアダマンチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NB-2MA d)8.59g、無水マレイン酸(MA)2.94g、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート(TFMC700HAA)5.97g、4-メチル-2-ペンタノン10gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン7gに

溶解したAIBNO. 31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後メタノール300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂10.2gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)640

0。これを樹脂A3とする。

【0069】樹脂合成例(A4、A5、X1)

樹脂A3の合成例と同様の操作により下表の樹脂を得た。

【0070】

	仕込みモノマー組成	Mw
樹脂合成例A4	NB-TB/MA/TFMC7OHAA=40/40/20	6100
樹脂合成例A5	NB-2Mad/MA/TFMC7OHAA=45/45/10	5500
樹脂合成例X1	NB-TB/MA = 50/50	5400

NB-TB: 2-メチルプロピル ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート

【0071】樹脂合成例(A6)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100ml三口フラスコに、2-アダマンチルプロピルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート (NB-AdTB) 9.43g、MA 2.94g、TFMC7OHAA 5.97g、4-メチル-2-ペンタノン 10gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン 7gに溶解したAIBNO. 31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後ヘキサン300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂7.3gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)10900。これを樹脂A6とする。

【0072】樹脂合成例(A7)

仕込みモノマーのモル比をNB-AdTB/MA/TFMC7OHAA=40/40/20とする以外は、樹脂合成例A6と同様の操作を行い樹脂を得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)16700。これを樹脂A7とする。

【0073】樹脂合成例(A8)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100ml三口フラスコに、2-アダマンチル メタクリレート (2MAAdMA) 7.03g、TFMC7OHMA 12.37g、4-メチル-2-ペンタノン 10

gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン 7gに溶解したAIBNO. 25gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後ヘキサン300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂10.5gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)24000。これを樹脂A8とする。

【0074】樹脂合成例(X2)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルと α -メタクリロキシ- γ -ブチロラクトンを5:5のモル比(15.0g:11.7g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が10000の共重合体を得た。これを樹脂X2とする。

【0075】実施例1~8及び比較例1、2

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0076】

樹脂	10 部
酸発生剤: p-トリル ² フェニルスルホン ³ トリフルオロメタンスルホン ⁴	0.2 部
[みどり化学(株)より入手した“MDS-205”]	
クエンチャー : 2, 6-ジイソプロピルアニリン	0.015 部
溶剤 : p-ロビ ⁵ レングリコール ⁶ メチルエーテル ⁷ アセート	100 部

【0077】ヘキサメチルジシラザンを用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗布した。プリベークは、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F₂エキシマレーザ露光機[リソテックジャパン(株)から入手した“VUVES-4500”]を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、120℃で60秒間のポストエキスポージャー

ベーク(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表1の結果を得た。

【0078】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをp-ロビ⁵レングリコール⁶メチルエーテル⁷アセート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗布し、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト

膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 157nmにおける透過率を、上で用いた簡易型F₂エキシマレーザー露光機の透過率測定機能を用いて測定し、

表1に示す結果を得た。

【0079】

【表1】

	樹脂	膜抜け感度	透過率	
			樹脂のみ	レジスト
実施例1	A1	2 mJ/cm ²	35 %	35%
実施例2	A2	5 mJ/cm ²	36 %	33%
実施例3	A3	3 mJ/cm ²	32 %	30%
実施例4	A4	4.5 mJ/cm ²	38 %	36%
実施例5	A5	4 mJ/cm ²	28 %	26%
実施例6	A6	2.5 mJ/cm ²	33 %	31%
実施例7	A7	3.5 mJ/cm ²	30 %	29%
実施例8	A8	1 mJ/cm ²	44 %	43%
比較例1	X1	8 mJ/cm ²	26 %	25%
比較例2	X2	3 mJ/cm ²	25 %	25%

【0080】樹脂合成例（A9）

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、メタクリル酸 3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売（株）より入手〕10.31g、p-tert-ブトキシスチレン17.63g、メチルイソブチルケトン31gを仕込んだ。窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.82gをメチルイソブチルケトン11gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール250g、水100gの混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより57.6gの樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン62.8g、p-トルエンスルホン酸3.0g、水9.7gを加えて70℃で15時間保温した。この反応液を5回水洗を行い濃縮後、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート300gを加え更に濃縮し、樹脂溶液を得た。得量65.3g。固形分27.21%。重量平均分子量14900。この樹脂を樹脂A9とする。

【0081】樹脂合成例（A10）

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた200mLフラスコに、メチルイソブチルケトン26.81gを仕込んだ。窒素置換を行った後に84℃に昇温し、

樹脂（固形分として）

架橋剤：ヘキサメトキシメチルメラミン

酸発生剤：N-（イソプロピルスルホニルオキシ）スクシンイミド

ケンチャー：1,3-ジ（4-ヒドロキシ）プロパン

溶剤（樹脂持ち込み分を加えて）：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

10 部

0.5部

1.1 部

0.0125 部

100 部

【0085】Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である“DUV-42”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして、厚さ 600Åの有機反射防止膜を形成させたシリ

20 別途、メタクリル酸 3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売（株）より入手〕9.89g、p-tert-ブトキシスチレン16.92g、アゾビスイソブチロニトリル1.97gをメチルイソブチルケトン26.81gに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。その後84℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール247.23g、水123.61gの混合溶液に反応液を30分かけて滴下し、得られた樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより67.03gの樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン93.52g、p-トルエンスルホン酸3.49g、水11.26gを加えて70℃で15時間保温した。この反応液を5回水洗を行い濃縮後、n-ヘプタン446.88g中に30分かけて滴下し、得られた樹脂をろ過、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。得量17.07g。重量平均分子量4400。これを樹脂A10とする。

【0082】樹脂X3：日本曹達（株）製のポリ（p-ビニルフェノール）（商品名“VP-2500”）の水酸基を平均保護率20%でイソプロピル基で保護した樹脂。

【0083】実施例9、10及び比較例3

40 以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0084】

コンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.523μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、100℃、60秒の条件でダイレクト

ホットプレート上にてプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR 2205EX-12B”、NA=0.55、 $\sigma=0.8$ 〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて105℃、60秒の条件でポストエキスポージャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。

【0086】実効感度： 0.20 μm のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0087】解像度： 実効感度の露光量で分離するラ

	樹脂	透過率		実効感度 (KrF)	解像度 (KrF)
		樹脂のみ	レジスト		
実施例9	A 9	40 %	40%	18 mJ/cm ²	0.16 μm
実施例10	A 10	39%	38 %	90 mJ/cm ²	0.15 μm
比較例3	X 3	27%	27 %	27 mJ/cm ²	0.16 μm

【0090】樹脂合成例（A11）

磁気攪拌子、窒素導入管、ジムロート冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル9.37g、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル〔東京化成工業（株）より入手〕9.44g、アゾビスイソブチロニトリル0.263g及びメチルイソブチルケトン40.9gを仕込み、雰囲気窒素に置換した。その後、系内に窒素を流しながらオイルパスを用いて80℃まで昇温し、約7時間保温した。冷却後、反

樹脂（固形分換算）

10 部

酸発生剤：p-トリルジフェニルスルホン 0.2 部

〔みどり化学（株）より入手した“MDS-205”〕

クエンチャー：ジシクロヘキシルメチルアミン 0.015 部

溶剤：実施例 2-ヘプタン

100部

比較例 プロピレングリコールモノメチルエーテル/γ-ブチロラクトン(95/5) 100部

【0093】Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である“DUV-30J-14”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして、厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39 μm となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて120℃、60秒の条件でプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 $\sigma=0.6$ 〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレ

インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0088】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをプロピレングリコールモノメチルエーテル/γ-ブチロラクトン(95/5)に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1 μm となるよう塗布し、100℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、簡易型F₂エキシマレーザ露光機（リソテックジャパン製 VUVES-4500）の透過率測定機能を用いて測定し、表2に示す結果を得た。

【0089】

【表2】

応液を1dm³のメタノール中に攪拌しながら滴下した。30分間攪拌した後、濾過して、白色粉末25.8gを得た。この白色粉末を、減圧下に60℃で約6時間乾燥して、8.4gの樹脂を得た。収率45%。重量平均分子量10200。これを樹脂A11とする。

【0091】実施例11及び比較例4

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0092】

10 部
100部
100部
40
50

ート上にて120℃、60秒の条件で60秒間ポストエキスポージャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。結果を表3に示す。

【0094】実効感度： 0.18 μm のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0095】解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0096】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先

に調製したレジスト液及び樹脂のみをプロパノール・エチルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ となるよう塗布し、 120°C 、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 157nm における透過率を、簡易型 F_2 エキシマレーザ

ー露光機〔リソテックジャパン（株）から入手した“VUVES-4500”〕の透過率測定機能を用いて測定し、表3に示す結果を得た。

【0097】

【表3】

	樹脂	透過率	実効感度	解像度
	樹脂のみ レジスト			
実施例11	A11	30 %	42 mJ/cm ²	0.16 μm
比較例4	X2	25 %	36mJ/cm ²	0.16 μm

【0098】樹脂合成例（A12）

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、
 アクリル酸 t-ブチル 2.56g、メタクリル酸 3-
 (パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成製品販売(株)より入手〕7.96g
 とイソプロパノール13.51gを仕込んで窒素置換を
 し、 80°C まで昇温した。別途、アゾビスイソブチロニ
 トリル0.41gをイソプロパノール6.75gに溶解
 した溶液を0.5時間かけて滴下した。 80°C で6時間
 保温した後、メタノールと水の混合液中に滴下し晶析さ
 せ、濾過、乾燥し、15.69gの樹脂を得た。得られ
 た樹脂15.69gと4-ジメチルアミノピリジン1.
 57gとメタノール47.07gを攪拌棒、冷却管、温
 度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに仕込ん
 で、還流下、15時間熟成した。冷却後、氷酢酸0.9
 3gで中和し、水784.50g中にチャージし、晶析
 させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をア
 セトンに溶かし、水にチャージし晶析させ、濾過により
 結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得ら
 れた結晶を乾燥し、12.59gの樹脂を得た。重量平
 均分子量は37000、分散度3.72（GPC法：ポ
 リスチレン換算）であった。これを樹脂A12とす
 る。

【0099】樹脂合成例（A13）

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mL
 フラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、
 メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 4.69g
 、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メチルブチ
 ル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成製品販売
 (株)より入手〕7.96gとイソプロパノール13.9
 2gを仕込んで窒素置換をし、 80°C まで昇温した。別
 途、アゾビスイソブチロニトリル0.41gをイソプロ
 パノール7.46gに溶解した溶液を0.5時間かけて
 滴下した。 80°C で6時間保温した後、メタノールと水
 の混合液中に滴下し晶析させ、濾過し、22.08gの

樹脂を得た。得られた樹脂22.08gと4-ジメチル
 アミノピリジン2.21gとメタノール110gを攪拌
 棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた300mLフ
 ラスコに仕込んで、還流下、15時間熟成した。冷却
 後、氷酢酸2.21gで中和し、水2000g中にチャ
 ージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その
 後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし晶析さ
 せ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り
 返した後、得られた結晶を乾燥し、11.51gの樹脂
 を得た。重量平均分子量は30900、分散度1.99
 （GPC法：ポリスチレン換算）であった。これを樹
 脂A13とする。

【0100】樹脂合成例（X4）

重量平均分子量が12600、分散度1.87（GPC
 法：ポリスチレン換算）の t-ブチルアクリレートとス
 チレンと p-ヒドロキシスチレン共重合体（丸善石化
 (株)製のTSM-4）の共重合比は、核磁気共鳴（ ^{13}C -
 NMR）分光計により、約20：20：60と求め
 られた。

【0101】樹脂合成例（X5）

(1)フラスコに、メタクリル酸 2-アダマンチル-2-
 メチル 24.6g（0.105モル）と p-アセトキ
 シスチレン 39.7g（0.245モル）とイソプロパ
 ノール 128.6gを仕込んで窒素置換をし、 75°C ま
 で昇温した。その溶液に、ジメチル 2、2-アゾビス
 (2-メチルプロピオネート) 4.84g（0.021
 モル）をイソプロパノール 9.7gに溶かしてから滴下
 した。 75°C で約0.5時間、還流下で約11時間熟成
 した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶
 析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾
 燥した。得られたメタクリル酸 2-アダマンチル-2-
 メチルと p-アセトキシスチレン共重合体の結晶は5
 4.1gであった。

【0102】(2)フラスコに、上記で得られたメタクリ
 ル酸 2-アダマンチル-2-メチルと p-アセトキシ
 スチレン共重合体（30：70）53.2g（モノマー単

位として 0.29 モル) と 4-ジメチルアミノピリジン 5.3 g (0.043 モル) とメタノール 159.5 g を仕込んで、還流下、20 時間熟成した。冷却後、氷酢酸 3.92 g (0.065 モル) で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計 3 回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸 2-アダマンチル-2-メチルと p-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は 41.2 g であった。また、重量平均分子量は 8100、分散度 1.68 (GPC 法: ポリスチレン換算) であり、共重合比は核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) 分光計により、約 30:70 と求められた。この樹脂を樹脂 X5 とする。

【0103】樹脂合成例 (X6)

(1) フラスコに、メタクリル酸 2-アダマンチル-2-メチル 16.4 g (0.07 モル) と p-アセトキシスチレン 45.4 g (0.28 モル) とイソプロパノール 123.6 g を仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル 2'-2-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 4.84 g (0.021 モル) をイソプロパノール 9.7 g に溶かしてから滴下した。75℃で約 0.5 時間、還流下で約 11 時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥し

樹脂

酸発生剤: $\text{H}^+\text{S}(4\text{-t-ブチルフェニルヨートニウム})$ カンファースルホネート 10 部
 ケンチャー: トリイソプロパノールアミン 0.052 部
 溶剤: 乳酸エチル 100 部

【0107】実施例 13 及び比較例 6

以下の各成分を混合し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹

樹脂

酸発生剤: $\text{H}^+\text{S}(4\text{-t-ブチルフェニルヨートニウム})$ カンファースルホネート 10 部
 ケンチャー: 2,6-ジイソプロピルアミン 0.052 部
 溶剤: メタミルケトン 100 部

【0109】ヘキサメチルジシラザンを用いて 23℃で 20 秒間処理したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が 0.1 μm となるよう塗布した。プリベークは、130℃、60 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型 F₂ エキシマレーザー露光機 [リソテックジャパン (株) から入手した "VUVES-4500"] を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、140℃で 60 秒間のポストエキスポージャーベーク (PEB) を行い、さらに 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、

た。得られたメタクリル酸 2-アダマンチル-2-メチルと p-アセトキシスチレン共重合体の結晶は 54.2 g であった。

【0104】(2) フラスコに、上記で得られたメタクリル酸 2-アダマンチル-2-メチルと p-アセトキシスチレン共重合体 (20:80) 53.0 g (モノマー単位として 0.30 モル) と 4-ジメチルアミノピリジン 5.3 g (0.043 モル) とメタノール 159.0 g を仕込んで、還流下、20 時間熟成した。冷却後、氷酢酸 3.13 g (0.052 モル) で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計 3 回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸 2-アダマンチル-2-メチルと p-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は 37.8 g であった。また、重量平均分子量は約 7900、分散度 1.72 (GPC 法: ポリスチレン換算) であり、共重合比は核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) 分光計により、約 20:80 と求められた。この樹脂を樹脂 X6 とする。

【0105】実施例 12 及び比較例 5

以下の各成分を混合し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0106】

10 部

酸発生剤: $\text{H}^+\text{S}(4\text{-t-ブチルフェニルヨートニウム})$ カンファースルホネート 0.52 部
 ケンチャー: トリイソプロパノールアミン 0.052 部
 溶剤: 乳酸エチル 100 部

脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0108】

10 部

酸発生剤: $\text{H}^+\text{S}(4\text{-t-ブチルフェニルヨートニウム})$ カンファースルホネート 0.52 部
 ケンチャー: 2,6-ジイソプロピルアミン 0.052 部
 溶剤: メタミルケトン 100 部

レジストが膜抜けする最少露光量 (膜抜け感度) を求め、表 4 の結果を得た。

【0110】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをプロピレングリコールメチルエーテルアセート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が 0.1 μm となるよう塗布し、130℃、60 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 157 nm における透過率を、真空紫外分光器 (日本分光製 VUV-200) を用いて測定し、表 4 に示す結果を得た。

【0111】

【表 4】

樹脂

膜抜け感度

透過率

樹脂のみ レジスト

実施例 1 2	A 1 2	2.5 mJ/cm ²	30%	31%
実施例 1 3	A 1 3	0.5mJ/cm ²	27%	27%
比較例 5	X 4	2mJ/cm ²	24%	25%
比較例 6	X 5 / X 6 = 1	3mJ/cm ²	21%	22%

【0112】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、170nm以下の波長の光源、例えば波長157nmのF₂エキシマレーザーを用いた露光において、高い透過率を示し、K_r

F、ArF露光での解像度も高く、十分なコントラストを有するので、170nm以下の波長の光源を用いる化学増幅型のレジストとして、優れた性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
33/16		33/16	
35/00		35/00	
45/00		45/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/038	6 0 1	7/038	5 0 3 B
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	6 0 1
			5 0 2 R

(31)優先権主張番号 特願2000-119397(P2000-119397)

(32)優先日 平成12年4月20日(2000. 4. 20)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 宮 芳子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 井上 博貴

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC03 AD01 AD03 BE00
BE07 BE10 BF02 BF08 BF09
BF11 BG00 CB43 CC20 FA17
4J002 BG041 BG051 BG081 BH021
BK001 EU186 EV166 EV216
EV246 EV256 EW046 EY016
EY026 FD206 GP03
4J100 AB07S AK31R AK32R AL08P
AL08Q AL24P AL26P AR11R
BA03P BA03R BA03S BA04S
BA11P BA11R BA16R BA20R
BB01P BE03P BB12P BB18P
BC04R BC07P BC09P BC09Q
BC09R BC53P BC55R CA04
CA05 JA38